FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

148. BAND

ZWEITES HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 148 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Suomalainen, H., und **A. J. A. Keränen,** Die Bestimmung des Schwefelgehalts der Hefe 81

Kies, H. L., und **Tan Soen Hien,** Den Stromverlauf bei Fällungstitrationen mit Cyanoferrat (II) nach dem Dead-stop-Verfahren beeinflussende Faktoren. Mit 5 Textabbildungen 91

Castiglioni, A., Papierelektrophorese von Saccharin-Dulcinmischungen . . 98

Massmann, W., und **G. Menge,** Eine Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen p-Phenylendiamin und seiner N,N-Dialkylderivate. Mit 1 Textabbildung 100

Banerjee, G., Diphenic Acid as an Analytical Reagent. Part III: Separation of Thorium from Different Elements and Monazite Sands. 105

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus den Forschungslaboratorien des Staatlichen Alkoholmonopols, Helsinki, Finnland

Die Bestimmung des Schwefelgehalts der Hefe

Von

HEIKKI SUOMALAINEN und A. J. A. KERÄNEN

(Eingegangen am 20. Juni 1955)

Zur Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes der Hefe hat man sich der für die Schwefelbestimmung von Lebensmitteln und pflanzlicher Materie im allgemeinen entwickelten Verfahren entweder als solcher oder modifiziert bedient.

FINK u. JUST[5] bestimmten den Schwefelgehalt verschiedener Hefen nach dem ESCHKA-Verfahren. Die Unterschiede im Schwefelgehalt waren gering (0,17 bis 0,22% S). Eine Ausnahme in dieser Hinsicht bildeten nur die in Sulfitablauge gezüchteten Futterhefen, deren Schwefelgehalt auf das Vielfache ansteigen konnte. MCMANUS, SCHULTZ u. MAYNARD[9] fanden für vier Trockenpräparate der käuflichen Bäckerhefe Schwefelwerte von 0,26—0,31%. Nach SANDEGREN, EKSTRÖM und Mitarb.[16] sind die für ein trockenes Bierhefepräparat nach dem ESCHKA-Verfahren gefundenen Werte (0,17—0,20% S) immer zu tief, da beim Erwärmen und Glühen der Substanz im offenen Tiegel Verluste eintreten.

BLOCK u. BOLLING[3] erhielten nach dem Verfahren der Mikro-Elementaranalyse von PREGL als Schwefelgehalt reiner, von Bitterstoffen befreiter Bierhefe 0,44% S. Im übrigen schwankte der Schwefelgehalt der Bierhefe, je nach den Wachstumsbedingungen, zwischen 0,35 und 0,41%, der der Bäckerhefe zwischen 0,34 und 0,35%. Die Verff. stellen fest, daß das PREGLsche Verfahren für Hefe schwierig anzuwenden ist. Die Werte bleiben bisweilen niedrig.

EKSTRÖM, SANDEGREN u. Mitarb.[4, 16] wandten bei ihren Untersuchungen über den Schwefelbedarf der Hefe zunächst eine Mikromodifikation[13] des Verfahrens von GROTE u. KREKELER an, die sich aber nicht bewährte, da die Hefe, von der große Einwaagen erforderlich sind, leicht verkohlt, und die restlose Verbrennung der großen Kohlenstoffmenge Schwierigkeiten macht.

SANDEGREN, EKSTRÖM u. Mitarb.[16] gingen deshalb zu einer Modifikation des ESCHKA-Verfahrens über (vgl. auch [15]), bei der etwa 1 g Hefe mit ESCHKA-Mischung vermischt und in einem Rohr aus rostfreiem Stahl im Gasstrom (Sauerstoff und Stickstoff 1:1) geglüht wird. Im Rückstand wird der Sulfatgehalt wie üblich als $BaSO_4$ bestimmt. Für ein Trockenpräparat von Bierhefe wurden die Schwefelwerte 0,56%, 0,56%, 0,57% und 0,58% gefunden. Nach der Meinung der Verff. ist die Methode zuverlässig.

WEIERSMÜLLER[18] empfiehlt für die Gesamtschwefelbestimmung für den Brauereigebrauch die Verbrennung nach WURZSCHMITT[19] in der Nickelbombe mit Natriumperoxyd unter Zusatz von Äthylenglykol, Reduktion des entstandenen Sulfats nach ROTH[14] zu Schwefelwasserstoff und dann dessen Bestimmung auf jodometrischem Wege[1, 2]. Ein Trockenpräparat von Bierhefe ergab auf diese Weise zwischen 0,43 und 0,53% schwankende Schwefelwerte, bezogen auf die Trockensubstanz.

MCMANUS, SCHULTZ u. MAYNARD[9] erhielten bei einer vergleichenden Überprüfung der AOAC-Methoden[12] nach dem basischen Magnesiumnitratverfahren für

vier Trockenpräparate von käuflicher Bäckerhefe 0,41 und 0,47% S, nach dem sauren Magnesiumnitratverfahren 0,39 und 0,47% S. Die Resultate beider Magnesiumnitratverfahren stimmten gut überein mit den Werten, die mit ihrer ursprünglichen mikrobiologischen Methode erhalten wurden.

Der *nasse Aufschluß* scheint bei der Bestimmung des Schwefelgehalts von Lebensmitteln und Pflanzenmaterial vorzuherrschen. Auf Hefe hingegen ist er überraschend wenig angewandt worden. FINK u. JUST[5] erwähnen, in ihren orientierenden Versuchen gefunden zu haben, daß sich die Hefe beim Arbeiten nach den bekannten nassen Verfahren nur äußerst schwierig oxydieren ließe. Aus demselben Grunde mißlangen die Versuche von SANDEGREN, EKSTRÖM u. Mitarb.[16] zur Oxydation der Hefe in phosphorsaurer Dichromatlösung nach KÖSZEGI u. BARCSAY[7]. Soweit bekannt, scheint sich nur MOTHES[10] des nassen Aufschlusses bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes von Hefe bedient zu haben. Er hat jedoch nicht den Gesamtschwefelgehalt als solchen bestimmt, sondern den Proteinschwefel und den löslichen Schwefel nach vorangehendem Aufschluß mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von $KClO_3$.

Eigene Versuche

Bei der Suche nach einem Verfahren zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Hefe für die Lösung eines Problems technischer Natur wurde — nach nicht befriedigenden Versuchen mit dem ESCHKA-Verfahren — das von KLINGSTEDT[6] vorgeschlagene Verfahren zur Ermittlung des Schwefelgehaltes von Cellulose durch nassen Aufschluß einer Prüfung unterzogen. Die Methode stützt sich auf den Aufschluß der zu untersuchenden Substanz in rauchender Salpetersäure mit MgO als Katalysator. Auch LARSON[8] konstatiert ihre Vorzüge bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes von Cellulose.

Es wurde versuchsweise auch nach dem Verfahren von STEINBERGS[17] gearbeitet, jedoch mit weniger gutem Erfolg. Hierbei schließt man das zu untersuchende Pflanzenmaterial in einem Gemisch von Salpeter- und Salzsäure mit Selen als Katalysator auf. Die dabei gebildete Selensäure, die störend auf die Sulfatbestimmung einwirkt, wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure reduziert. Unter Befolgung der Anweisungen von STEINBERGS verlief der Aufschluß von nur 300 mg Hefe nicht befriedigend, sondern es blieb ein Teil nicht aufgeschlossen; dieser Mangel dürfte sich durch Erhöhung der angewandten Menge an Aufschlußflüssigkeit beheben lassen.

Das Verfahren von KLINGSTEDT ließ sich beinahe als solches auf die Bestimmung von Schwefel in Hefe übertragen. Vorversuche ergaben als geeignetes Quantum für den Aufschluß 2 g Trockenhefe, dabei mußte aber die Menge der rauchenden Salpetersäure um einiges erhöht werden.

Die Ergebnisse der Versuche erwiesen, daß die von KLINGSTEDT angegebene Menge von 20 ml rauchender Salpetersäure nicht für den Aufschluß der Hefe ausreicht (Tab. 1, S. 83). Bei den zur Ermittlung der genügenden Säuremenge vorgenommenen Versuchen wurde beobachtet, daß bei sorgfältiger Durchführung der Vorbehandlung eine Erhöhung der

Säuremenge um 10 ml ausreicht. Es empfiehlt sich jedoch, nach dem ersten Eindampfen nochmals 20 ml rauchende Salpetersäure zuzugeben, um dessen sicher zu sein, daß alle organische Substanz oxydiert wird. Nach richtig durchgeführtem Aufschluß erscheint der Rückstand rein weiß; ein unvollständiger Aufschluß gibt sich an einer, durch Beimischung von Kohle verursachten, schmutziggrauen Färbung zu erkennen.

Tabelle 1. *Bedarf an Aufschlußsäure beim Aufschluß von Trockenhefe*

Getrocknete Bäckerhefe (Trockensubstanz 97,98%) g	Rauchende HNO_3 zugesetzt ml	$BaSO_4$ mg	S gefunden in Prozent der Trockensubstanz
2,001	20	33,4	0,234
2,002	20	39,0	0,273
2,001	20 + 10	51,4	0,360
2,001	20 + 10	49,7	0,348
2,004	20 + 20	51,2	0,358
2,003	20 + 20	52,2	0,365

Arbeitsvorschrift

Reagentien. Salpetersäure (D 1,4), Merck, p. a.; Rauchende Salpetersäure (D 1,52), Merck, p. a.; Rauchende Salzsäure (D 1,19), Merck, p. a.; Magnesiumoxyd, Union Chimique Belge, p. a.; Bariumchlorid ($BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$), Merck, p. a. in 0,2 m Lösung.

Vorbehandlung der Hefe

Bierhefe wird durch Waschen mit Leitungswasser, durch Separieren und Zentrifugieren von fremden Bestandteilen befreit und mittels eines BÜCHNER-Trichters trocken gesaugt. Käufliche oder in der Fabrik durch Anwendung von Druck oder Vakuum entfeuchtete Bäckerhefe wird im Anlieferungszustand benutzt.

Die Frischhefe wird durch ein engmaschiges Metalldrahtnetz (DIN 8) gepreßt, die austretenden dünnen Fäden werden auf einem Tonteller gesammelt und auf diesem über Nacht bei 105° C getrocknet. Sodann wird die getrocknete Hefe vorsichtig vom Teller gelöst und entweder in der Reibschale oder in einer mechanischen Scheibenmühle (im vorliegenden Falle von der Firma A. Akrenius, Helsinki) zerkleinert. Das feingemahlene Präparat wird im Wägeglas in einem Exsiccator aufbewahrt. Vor der Schwefelbestimmung wird die Probe gründlich durchgemischt und ihr Trockensubstanzgehalt bestimmt. Von der Probe werden etwa 2 g in einem tarierten Wägeglas während 4 Std bis zur Gewichtskonstanz bei 105° C getrocknet und anschließend gewogen.

Mit zufriedenstellendem Erfolg haben wir auch den direkten Aufschluß von etwa 8 g der Frischhefe ohne vorherige Trocknung versucht. Zur Bestimmung der Trockensubstanz wurden in diesem Falle etwa 2 g Frischhefe mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 mg in ein Wägeglas eingewogen, das schon vorher mit etwa 2 g geglühtem Bimssteinpulver (am besten grob gepulvert) beschickt war. Mittels eines Glasstäbchens wird die Hefe mit dem Bimsstein vermischt und während 2 Std einer Temperatur von 50—60° C ausgesetzt; danach wird über Nacht bei 105° C getrocknet. Die in den Tabellen mitgeteilten Resultate beziehen sich indessen auf Bestimmungen, bei denen die Hefepräparate in der oben angegebenen Weise getrocknet worden waren.

Die Bestimmung

Etwa 2 g getrocknete Hefe werden mit einer Genauigkeit von ± 1 mg in einen Kjeldahl-Kolben von 100 ml Inhalt eingewogen und mit 5 ml konz. Salpetersäure angefeuchtet. Nach Zufügen von 1 g Magnesiumoxyd und sorgfältigem Mischen läßt man 20 ml rauchende Salpetersäure zufließen, mit welcher man die im Kolbenhals haftenden Partikelchen in den Kolben spült. Man gibt noch 3—4 erbsengroße Siedesteine in den Kolben, mischt unter vorsichtigem Schwenken, setzt auf die Mündung des Kolbens einen kleinen Trichter, bringt in das Kjeldahl-Mikroverbrennungsgestell und läßt dort über Nacht stehen. Am folgenden Morgen beginnt man mit dem Erwärmen, wobei zumal im Anfangsstadium des Aufschlusses dafür Sorge getragen werden muß, daß keine Überhitzung eintritt. Auf diese Weise wird etwa 4 Std lang erwärmt, in welcher Zeit die Hefe sich für gewöhnlich vollständig löst. Sollte dies jedoch dann noch nicht der Fall sein, fährt man mit dem Erwärmen fort, bis die Lösung in der Durchsicht klar erscheint. Der Trichter wird nun von der Kolbenmündung entfernt, der Kolbenhals in den Dampfabzug des Verbrennungsgestells eingeführt, das Erhitzen gesteigert und die Lösung eingedampft, bis sich am Boden des Kolbens ein Niederschlag bildet und das Aufschäumen beginnt. Man fügt nun nochmals 20 ml rauchende Salpetersäure zu und dampft dann neuerlich, diesmal verhältnismäßig rasch (während etwa 1 Std) ein.

Nachdem alle Flüssigkeit verdampft ist, erhitzt man noch etwa 15 min weiter, bis die Stickoxyddämpfe größtenteils entwichen sind. Nach Erkalten des Kolbens löst man den Rückstand in 10 ml rauchender Salzsäure und verdampft wiederum bis zur Trockne. Entstehen dann noch Stickoxyddämpfe, setzt man 1—2 ml Salzsäure zu, dampft ein und wiederholt diese Behandlung solange, bis keine Stickoxyde mehr gebildet werden.

Der Rückstand wird gelöst, indem man zunächst 3 ml rauchende Salzsäure und hernach 60—70 ml heißes dest. Wasser zugibt und bei Bedarf erwärmt. Man filtriert von den unlöslichen Verunreinigungen in ein Becherglas von 400 ml Inhalt ab und wäscht das Filter dreimal mit je etwa 20 ml dest. Wasser.

Zur Fällung erhitzt man das mit dest. Wasser auf ein Volumen von etwa 300 ml verdünnte Filtrat bis beinahe zum Sieden und läßt allmählich unter ständigem Rühren 30 ml einer 0,2 m Bariumchloridlösung zufließen. Man bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas und läßt über Nacht auf dem Wasserbad digerieren.

Am folgenden Tage gießt man die überstehende klare Lösung durch ein Papierfilter (Sch. & Sch. Nr. 589[3] [Blauband] oder Whatman Nr. 42), spült den Niederschlag mit warmem dest. Wasser auf das Filter und wäscht 8—10mal mit wenig lauwarmem Wasser, bis das abfließende Filtrat mit Silbernitrat nur noch eine schwache Opalescenz ergibt. Das Filter wird in einem kleinen bedeckten Quarztiegel („Vitreosil", 27 × 32 mm) naß verkohlt. Danach wird der offene Tiegel in einen Muffelofen gebracht und dort während 30 min bei etwa 700° C geglüht. Der Tiegel wird bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz wiederholt kurz geglüht und anschließend gewogen.

Mit den Reagentien allein wird gleichzeitig ein Blindversuch durchgeführt; das Resultat wird bei der Berechnung des Schwefelgehaltes berücksichtigt.

Prüfung des Verfahrens

Zur Ermittlung der Anwendbarkeit des Verfahrens bei der Schwefelgehaltsbestimmung von Hefe wurden Versuchsbestimmungen an verschiedenen biologisch bedeutsamen Schwefelverbindungen vorgenommen. Diese wurden vor der Bestimmung während 1 Woche im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet. Beigefügte Tab. 2 (S. 85) zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 2. *Schwefelbestimmungen in verschiedenen Schwefelverbindungen*

Verbindung	Eingewogen mg	$BaSO_4$ mg	S Gefunden %	S Mittel %	Anzahl der Bestimmungen	Mittlere Streuung	Mittlerer Fehler
L-Cystein · HCl	50,4	74,9	20,40	20,35	11	0,275	0,083
(Hoffmann-La Roche)	52,2	77,2	20,31				
S theor. 20,27%	51,2	75,8	20,33				
	52,4	78,4	20,54				
	49,8	74,7	20,60				
	55,2	81,8	20,35				
	53,5	79,9	20,51				
	71,0	106,1	20,52				
	72,1	102,8	19,58				
	75,1	111,1	20,31				
	75,2	111,7	20,39				
L-Cystin	52,0	101,2	26,72	26,53	5	0,119	0,053
(Biddle, Sawyer & Co)	50,7	97,9	26,51				
S theor. 26,69%	76,1	147,2	26,56				
	76,6	147,3	26,40				
	71,8	138,5	26,48				
(Merck)	50,8	98,0	26,49	26,25	5	0,172	0,077
„für Clauberg-Nährböden“	50,6	96,9	26,29				
S theor. 26,69%	79,3	151,6	26,25				
	77,7	148,4	26,22				
	71,0	134,5	26,01				
DL-Methionin	74,4	117,1	21,61	21,27	4	0,274	0,137
(Hoffmann-La Roche)	75,3	116,9	21,32				
S theor. 21,50%	74,8	115,5	21,20				
	73,4	112,0	20,95				
Thioharnstoff	25,0	76,9	42,23	41,87	5	0,447	0,200
(Schering-Kahlbaum)	26,4	81,3	42,28				
„für die Mikroanalyse“	33,6	101,8	41,60				
S theor. 42,12%	37,8	113,5	41,23				
	39,1	119,6	42,00				
Aneurin . 2 HCl	118,1	70,5	8,20	8,34	6	0,246	0,101
(Hoffmann-La Roche)	117,1	67,9	7,96				
S theor. 9,51%	117,2	72,2	8,46				
	116,5	70,6	8,32				
	111,6	68,2	8,39				
	109,5	69,3	8,69				
(Fluka)	100,3	62,2	8,51	8,83	3	0,282	0,163
S theor. 9,51%	100,7	65,7	8,96				
	100,7	66,2	9,03				

Die HS-Gruppe von Cystein wird, wie die Tabelle zeigt, vollständig zu Sulfat oxydiert. Auch die Oxydation der S-S-Gruppe von Cystin und der CH_3-S-Gruppe von Methionin erfolgt quantitativ, ebenso die Oxydation von Thioharnstoff. Dagegen ist die Oxydation des im Ring

eingebauten Schwefels von Aneurin unvollständig, ihrer Größenordnung nach 90% des theoretischen Wertes. Der sich bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes von Aneurin ergebende Fehler dürfte in Anbetracht der winzigen Menge des Aneurins in der Hefe bei der Schwefelbestimmung von Hefe keinen ins Gewicht fallenden Fehler verursachen. Unter Hinweis auf die Feststellung von Block u. Bolling[3], daß der Schwefel von Bier- und Bäckerhefe zum überwiegenden Teil von der Cystinfraktion und dem Methionin herrührt, kann auf Grund der erzielten Resultate im Gegenteil mit gutem Grunde angenommen werden, daß das Verfahren von Klingstedt bei Anwendung auf Hefe sogar weitgehend zutreffende Werte liefern müßte.

Man hat sich bei Schwefelbestimmungen in Pflanzenmaterial im allgemeinen des Verfahrens von Klingstedt schon vordem erfolgreich bedient. So stellen Nehrling u. Schramm[11] nach vergleichenden Versuchen mit mehreren anderen Schwefelbestimmungsverfahren fest, daß das Verfahren auf chemisch reine Verbindungen wie Cystin und Thioglykolsäure angewandt sogar recht zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Bei der Untersuchung von Pflanzenmaterial verlief die Bestimmung meist ohne besondere Schwierigkeiten. Auch der Weizenkleber ließ sich nach diesem Verfahren verhältnismäßig gut behandeln, erforderte aber ein besonders sorgfältiges und vorsichtiges Arbeiten.

Unsere orientierenden Versuche haben gezeigt, daß dieses Verfahren auch der Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes in Rübenmelasse angepaßt werden kann. Die zum Aufschluß gelangende Melassemenge bewegte sich bei den von uns durchgeführten Stichproben zwischen 2 bis 4,5 g; der Schwefelgehalt in der betreffenden Melasse wurde zu 0,2% bestimmt.

Versuchsergebnisse

Um eine Vorstellung davon zu erhalten, wieviel die Ergebnisse der Schwefelbestimmungen bei der Untersuchung von Hefe voneinander abweichen, wurde mit einheimischen getrockneten Hefepräparaten einige Versuchsbestimmungen ausgeführt. Ihre Ergebnisse sind aus Tab. 3 (S. 87) ersichtlich. Man erkennt, daß sich das Verfahren gut zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Hefe eignet; der mittlere Fehler variiert in den verschiedenen Fällen innerhalb der Grenzen von 1,8—2,6%.

Die Schwefelgehalte der käuflichen Bäckerhefen wichen bemerkenswerterweise nur verhältnismäßig wenig voneinander ab und betrugen für Hefen, die mit Rübenmelasse als Rohmaterial gezüchtet worden waren, 0,31—0,32% und für die mit Sulfitablauge als Rohmaterial gezüchteten 0,33%. Zur Gewinnung eines zuverlässigeren Bildes von den Schwankungen des Schwefelgehaltes in einheimischen käuflichen Bäckerhefen wurde eine etwas umfassendere Bestimmungsreihe durchgeführt.

Besonders interessant gestaltete sich ein Vergleich zwischen den Erzeugnissen verschiedener Hefefabriken, denn von diesen bedienen sich zwei der Rübenmelasse und eine der Sulfitablauge als Rohmaterial. Ver-

Tabelle 3. *Abweichungen der Ergebnisse bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes der Hefe, in getrockneten handelsüblichen Bäckerhefen bestimmt*

Hefepräparat	Trockensubstanz %	Eingewogen g	$BaSO_4$ mg	S		Anzahl der Bestimmungen	Mittlere Streuung	Mittlerer Fehler
				Gefunden %	Mittel %			
Melassehefe (Staatliches Alkoholmonopol, Rajamäki-Werke)	98,97	2,002	47,5	0,329	0,312	3	0,015	0,008
		2,002	44,1	0,306				
		2,003	43,5	0,301				
Melassehefe (Oy Lahden Polttimo Ab, Lahti)	98,07	2,002	45,4	0,317	0,314	3	0,015	0,009
		2,000	42,6	0,298				
		2,003	46,9	0,328				
Sulfithefe (W. Rosenlew & Co. Ab, Pori)	98,40	2,003	46,2	0,322	0,332	3	0,010	0,006
		2,000	47,8	0,333				
		2,002	49,0	0,342				

gleichshalber wurde auch der Schwefelgehalt der anaerob gewachsenen Unterhefe einer unserer Großbrauereien bestimmt. Die gefundenen Werte sind in Tab. 4 (S. 88) zusammengestellt.

Der Gesamtschwefelgehalt der einheimischen käuflichen Bäckerhefen schwankte nach diesen Bestimmungen relativ wenig, nämlich zwischen 0,30 und 0,36%, bezogen auf die Trockensubstanz. Dies ist ganz bemerkenswert, bedient sich doch eine der Fabriken bei ihrer Hefefabrikation der Sulfitablauge als Rohmaterial und wird dadurch genötigt, auch in ihrem Produktionsprozeß nicht wenig von den mit Melasse arbeitenden Fabriken insgemein abzuweichen. Zu bemerken ist, daß Fink u. Just[5] bei der Untersuchung des Schwefelgehaltes der *Torulopsis utilis*-Hefe gerade mit in Sulfitablauge gezüchteten Futterhefen von anderen Hefen und auch von auf andere Weise hergestellten Futterhefen völlig abweichende, anormal hohe Werte erhielten (vgl. S. 81). In unseren Versuchen konnte mit Bezug auf die in Sulfitablauge gezüchteten käuflichen Bäckerhefen keine solche Anomalie beobachtet werden.

Zwischen Bierhefe und Bäckerhefe ergibt sich dagegen in der Größenordnung des Schwefelgehaltes ein deutlicher Unterschied, indem dieser in der anaerob gewachsenen Unterhefe auf 0,44—0,49%, bezogen auf die Trockensubstanz, ansteigt. Es darf jedoch angenommen werden, daß der niedrige Schwefelgehalt der Bäckerhefe nicht eine spezifische Arteigenschaft darstellt, sondern zum großen Teil lediglich eine Auswirkung der Wachstumsbedingungen wiederspiegelt. Die Bäckerhefe wird ja bei

Tabelle 4. *Schwefelgehalt verschiedener einheimischer Bäckerhefen nebst einer Bierhefe*
Die zwei erstgenannten Bäckerhefen sind mit Rübenmelasse, die dritte mit Sulfitablauge als Rohmaterial gezüchtet; die Bierhefe ist eine unter anaeroben Bedingungen gewachsene Unterhefe

Hefepräparat		Trockensubstanz	Eingewogen	$BaSO_4$	S	
					Gefunden	Mittel
		%	g	mg	%	%
Melassehefe	Probe 1	96,90	2,000	40,7	0,288	
(Staatliches Alkoholmonopol,			2,005	44,5	0,315	0,30
Rajamäki-Werke)	2	99,10	2,002	44,6	0,309	
			2,000	48,6	0,337	0,32
	3	98,18	2,001	46,6	0,326	0,33
Melassehefe	Probe 1	96,71	2,003	49,6	0,352	
(Oy Lahden Polttimo Ab, Lahti)			2,001	49,4	0,350	0,35
	2	98,01	2,003	44,7	0,313	
			2,021	51,8	0,359	0,34
	3	99,00	2,002	50,0	0,346	
			2,004	49,0	0,339	0,34
Sulfithefe	Probe 1	95,93	2,010	49,5	0,352	
(W. Rosenlew & Co. Ab, Pori)			2,009	50,9	0,363	0,36
	2	95,61	2,002	51,2	0,367	
			2,020	48,0	0,341	0,35
	3	95,05	2,004	44,1	0,318	
			2,001	45,4	0,328	0,32
	4	95,98	2,001	47,5	0,340	0,34
	5	98,33	2,002	49,5	0,345	
			2,000	50,4	0,352	0,35
Bierhefe	Probe 1	99,18	1,995	62,7	0,435	
(Oy P. Sinebrychoff Ab, Helsinki)			2,003	64,9	0,449	0,44
	2	98,71	2,004	64,8	0,450	
			2,005	67,5	0,468	0,46
	3	98,05	2,001	68,1	0,477	
			2,001	69,7	0,488	0,48
	4	98,65	2,007	69,9	0,485	
			2,004	70,6	0,490	0,49

der industriellen Herstellung nach den anaeroben Bedingungen der Reinkulturphase Stufe um Stufe unter immer zunehmender Belüftung gezüchtet, bis schließlich die verkäufliche Phase unter durchaus aeroben Verhältnissen, praktisch ohne Alkoholbildung herangewachsen ist. Weil der Hefe während des ganzen Zuchtprozesses fortdauernd Schwefel im Überschuß zu Gebote steht, kann der niedrige Schwefelgehalt nicht durch Mangel an ihm verursacht sein, sondern es muß der Grund in der intensiven Vermehrung der Hefe unter aeroben Bedingungen gesucht werden. Daß die Wachstumsbedingungen tatsächlich einen Einfluß auf den Schwefelgehalt der Bäckerhefe ausüben, ist deutlich aus Tab. 5 (S. 89) zu ersehen, wo mehrere Bestimmungsserien überein-

Tabelle 5. *Schwefelgehalt der käuflichen Bäckerhefe (O_5) und ihrer industriellen Vorstufen aus dem Zuchtprozeß der Rajamäki-Werke des Staatlichen Alkoholmonopols*

Hefestufe	Trockensubstanz %	Eingewogen g	$BaSO_4$ mg	S Gefunden %	S Mittel %
A_2	98,11	2,001	55,2	0,386	
		2,004	54,3	0,379	0,38
A_3	98,91	2,005	44,2	0,306	
		2,000	42,1	0,292	0,30
O_4	98,86	2,008	42,2	0,292	
		2,000	41,0	0,285	0,29
O_5	99,24	2,020	41,0	0,281	0,28
A_2	98,77	2,006	54,8	0,380	
		2,002	59,6	0,414	0,40
A_3	98,54	2,000	49,2	0,343	
		2,000	43,3	0,302	0,32
O_4	98,00	2,003	41,9	0,293	
		2,001	41,8	0,293	0,29
O_5	98,73	2,001	40,5	0,281	
		2,000	40,8	0,284	0,28
A_2	99,05	2,003	57,7	0,399	
		2,001	56,3	0,390	0,40
A_3	98,29	2,003	51,1	0,356	0,36
O_4	99,30	2,002	45,4	0,314	
		2,001	49,5	0,342	0,33
O_5	98,89	2,002	44,8	0,311	0,31
A_2	99,20	2,000	61,9	0,428	
		2,000	55,6	0,385	0,41
A_3	98,81	2,000	58,0	0,403	0,40
O_4	98,52	2,000	55,1	0,384	
		2,000	50,1	0,349	0,37
O_5	98,78	2,000	48,5	0,337	
		2,000	48,8	0,339	0,34

stimmend zeigen, daß der Schwefelgehalt der Bäckerhefe im Laufe der industriellen Zucht Stufe um Stufe gegen die handelsübliche Phase hin sinkt und zwar von 0,38—0,41% auf 0,28—0,34%, bezogen auf die Trockensubstanz. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich bekanntlich auch im Stickstoff- und Phosphorgehalt der Bäckerhefe.

Zusammenfassung

Es wurde das von Klingstedt zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Cellulose empfohlene Verfahren, das von dem Aufschluß der zu untersuchenden Substanz in rauchender Salpetersäure mit Magnesiumoxyd als Katalysator ausgeht, auf seine Eignung für die Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes von Hefe geprüft.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens wurde an verschiedenen in der Hefe enthaltenen Schwefelverbindungen, wie Cystein als Hydrochlorid,

Cystin und Methionin, ferner Thioharnstoff, untersucht. Es ergaben sich durchwegs quantitative Werte. Im Falle des in dem Ring eingebauten Schwefels von Aneurin wurden dagegen der Größenordnung nach nur 90% vom theoretischen Wert erhalten. Das Verfahren ist schon früher mit Erfolg auf die Bestimmung des Schwefelgehaltes in Pflanzenmaterial im allgemeinen angewendet worden. Nach unseren orientierenden Versuchen ist es auch auf Melasse anwendbar.

Bei durchgeführten Versuchsbestimmungen erwies sich das Verfahren für Hefe als gut geeignet. Es wurde festgestellt, daß der Schwefelgehalt einheimischer käuflicher, aerob gezüchteter Bäckerhefen nur wenig schwankte. Bei Bäckerhefen die mit Rübenmelasse als Rohmaterial gezüchtet worden waren, belief sich der Schwefelgehalt auf 0,30—0,35%, bezogen auf die Trockensubstanz, bei in Sulfitablauge gewachsenen Hefen lag er nur nominell höher, nämlich bei 0,32—0,36%. Irgendwelche anormal hohe Schwefelwerte waren also bei den in Sulfitablauge gezüchteten Bäckerhefen nicht nachweisbar.

Zwischen käuflicher Bäckerhefe und Bierhefe ergab sich ein deutlicher Unterschied in der Größenordnung des Schwefelgehaltes. Der Schwefelgehalt der anaerob gewachsenen Unterhefe einer Brauerei belief sich auf 0,44—0,49%, bezogen auf die Trockensubstanz. Der niedrige Schwefelgehalt der Bäckerhefe scheint indessen nicht eine spezifische Arteigenschaft zu repräsentieren, sondern stellt eine Auswirkung der intensiven Vermehrung unter aeroben Bedingungen dar. In den Vorstufen der Handelsphase der Bäckerhefe war der Schwefelgehalt um so größer, je früher und je mehr anaerob gewachsen die Stufe war. Der Schwefelgehalt der ersten — allerdings schon schwach belüfteten — Stufe nach der Reinkulturphase betrug noch 0,38—0,41% und sank danach aber Stufe um Stufe schrittweise auf den Wert der handelsüblichen Bäckerhefe, in der vorliegenden Bestimmungsreihe auf 0,28—0,34%, bezogen auf die Trockensubstanz.

Literatur

[1] Bethge, P. O.: Anal. chim. Acta **9**, 129 (1953); vgl. diese Z. **144**, 377 (1955). — [2] Bethge, P. O.: Anal. chim. Acta **10**, 113 (1954); vgl. diese Z. **144**, 377 (1955). — [3] Block, R. J., and D. Bolling: Arch. Biochemistry **7**, 313 (1945). — [4] Ekström, D., and E. Sandegren: European Brewery Conv., Proc. 3rd Congr. Brighton, 1951, p. 178. — [5] Fink, H., u. F. Just: Biochem. Z. **303**, 234 (1940). — [6] Klingstedt, F. W.: diese Z. **112**, 101 (1938). — [7] Köszegi, D., u. I. Barcsay: diese Z. **135**, 349 (1952). — [8] Larson, L. L.: Paper Trade J. **111**, 27 (1940). — [9] McManus, D. K., A. S. Schultz and W. E. Maynard: Analyt. Chemistry **22**, 1187 (1950). — [10] Mothes, K.: Planta **29**, 67 (1939). — [11] Nehring, K., u. W. Schramm: Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **19**, 355 (1940). — [12] Association of Official Agricultural Chemists, Official Methods of Analysis (AOAC), 7th Ed., Washington 1950, p. 104, 322. — [13] Ramberg, L., u. B. Bäcklund: Svensk kem. Tidskr. **51**, 101 (1939). — [14] Roth, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 379 (1951); vgl. diese Z. **135**, 239 (1952). — [15] Sandegren, E., D. Ekström u. L. Haberl: Mitt. Versuchsstat.

Gärungsgew. (Wien) **7**, 140 (1953). — [16] Sandegren, E., D. Ekström, E. Lukas u. I. Jonsson: Mitt. Versuchsstat. Gärungsgew. (Wien) **6**, 111 (1952). — [17] Steinbergs, A.: Analyst (London) **78**, 47 (1953); vgl. diese Z. **141**, 299 (1954). — [18] Weiersmüller, P.: Schweiz. Brauerei-Rdsch. **65**, 71 (1954). — [19] Wurzschmitt, B.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 769 (1951); vgl. diese Z. **134**, 372 (1951/52).

Doz. Dr. Heikki Suomalainen, ALKO, Itämerenkatu 51, Helsinki, Finnland

---

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der Technischen Hochschule Delft (Niederlande)

Den Stromverlauf bei Fällungstitrationen mit Cyanoferrat(II) nach dem Dead-stop-Verfahren beeinflussende Faktoren

Von

H. L. Kies und Tan Soen Hien

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. Juli 1955)

Ein sehr bekanntes Beispiel dieser Titrierungsmethode bildet die Bestimmung von Zink mit Cyanoferrat(II). Bei ihrer potentiometrischen[2,3,8] Durchführung wird gleichzeitig Cyanoferrat(III) zugesetzt, dessen Zinkverbindung viel leichter löslich ist. Tatsächlich verfolgt man dann das Verhältnis zwischen Cyanoferrat(III) und Cyanoferrat(II), das nach dem Äquivalenzpunkt erheblich abfällt.

Der Zusatz[9,10] von Cyanoferrat(III) kommt auch gelegentlich beim Dead-stop-Verfahren[5] zur Anwendung. Auf Grund der Anschauungen von Delahay[4] und der französischen Schule kann an Hand von zwei skizzenhaften Polarogrammen (Abb. 1) gezeigt werden, daß erst nach dem Äquivalenzpunkt ein Strom entstehen wird, da dann gleichzeitig die beiden Komponenten eines reversiblen Redoxsystems vorhanden sind (unter der Annahme der vollkommenen Unlöslichkeit der Zinkcyanoferrat(II)-verbindung). Nun ist die Zusammensetzung des Niederschlages keine einfache. Um die Berechnungen nicht zu kompliziert zu machen, sollen sie für

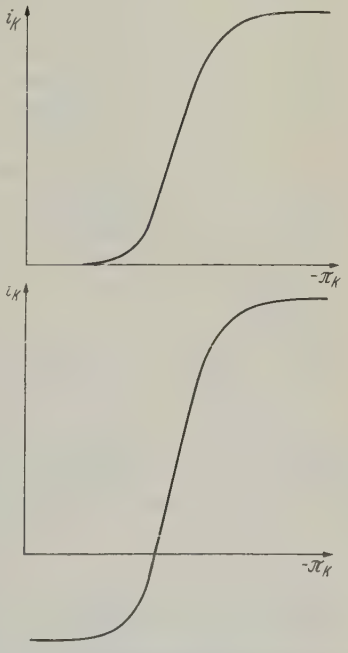


Abb. 1. Polarogramme vor und nach dem Äquivalenzpunkt

einen einfacheren Fall, und zwar die Titrierung von Thorium durchgeführt werden, welche Reaktion bereits früher behandelt wurde[1, 6, 11].

In qualitativer Hinsicht werden die Schlußfolgerungen auch für die weniger einfach zusammengestellten Niederschläge gelten. Als weitere (gebräuchliche) Vereinfachung soll das Volumen während der Titration als konstant angenommen werden.

Die Reaktionsgleichungen können dargestellt werden durch:

$$A + R = AR \text{ (Niederschlagsreaktion)}$$
$$Ox + e = R \text{ (Elektrodenreaktion)}$$

Abkürzungen

v : Volumen.

$\frac{a}{v}$: Anfangskonzentration von A.

$\frac{b}{v} = {}^*C_{Ox}$: Konzentration von Ox in der Lösung.

${}^\circ C_{Ox}$: Konzentration von Ox an der Elektrodenoberfläche.

${}^*C_R$: Konzentration von R in der Lösung.

${}^\circ C_R$: Konzentration von R an der Elektrodenoberfläche.

x : Bruchteil der theoretisch notwendigen Menge R.

p : Anzahl der gefällten Millimole AR.

L : Löslichkeitsprodukt von AR.

$\Delta = \pi_{An} - \pi_K$: Potentialunterschied zwischen Anode und Kathode.

i : Stromstärke.

k : Proportionalitätsfaktor zwischen Diffusionsstrom und Konzentration.

τ : Projektion der Wendepunktstangente der Titrierungskurve zwischen dem Wendepunkt und ihrem Schnittpunkt mit der Abszisse.

$\delta = x - \tau - 1$: Titrierungsfehler.

$\lambda^2 = L \cdot v^2$.

$\psi = a(x-1)$.

$W^2 = \frac{\psi^2}{4} + \lambda^2$.

$\Delta' = e^{\Delta / \frac{RT}{F}}$.

Berechnung

Sobald sich ein Niederschlag gebildet hat, gilt die Beziehung:

$$L = \frac{(a-p)(ax-p)}{v^2} \tag{1}$$

Der Mindestwert, den x annehmen muß, um die Gl. (1) anwenden zu können, wird gefunden, indem man $p = o$ setzt:

$$x_{\min} = \frac{L \cdot v^2}{a^2}$$

Wenn $x > x_{min}$ ist, so folgt aus (1):

$$p = \frac{a(1+x)}{2} - W \tag{2}$$

(die negative Wurzel, weil $p \leqslant a$, auch wenn $x = 1$).

Die Konzentration von R in der Lösung wird dann

$$^*C_R = \frac{ax - p}{v} = \frac{\psi}{2v} + \frac{W}{v} \tag{3}$$

Ein kathodischer Diffusionsstrom kann ausgedrückt werden durch:

$$i_K = k[^*C_{Ox} - (^\circ C_{Ox})_K] = k[(^\circ C_R)_K - ^*C_R]$$

und ebenso ein anodischer durch:

$$i_{An} = -k|^*C_R - (^\circ C_R)_{An}] = -k[(^\circ C_{Ox})_{An} - ^*C_{Ox}],$$

wenn die Diffusionskoeffizienten von R und Ox einander gleich gesetzt werden können.

Immer gilt

$$i = i_K = -i_{An}.$$

Die Elektrodenpotentiale sind

$$\pi_K = E_o + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{(^\circ C_{Ox})_K}{(^\circ C_R)_K}$$

und

$$\pi_{An} = E_o + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{(^\circ C_{Ox})_{An}}{(^\circ C_R)_{An}}$$

oder nach Einfüllung der Konzentrationen

$$\pi_K = E_o + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{\frac{b}{v} - \frac{i}{k}}{\frac{\psi}{2v} + \frac{W}{v} + \frac{i}{k}} \tag{4}$$

und

$$\pi_{An} = E_o + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{\frac{b}{v} + \frac{i}{k}}{\frac{\psi}{2v} + \frac{W}{v} - \frac{i}{k}}; \tag{5}$$

durch Abziehen ergibt sich:

$$\Delta = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{\left(\frac{b}{v} + \frac{i}{k}\right)\left(\frac{\psi}{2v} + \frac{W}{v} + \frac{i}{k}\right)}{\left(\frac{b}{v} - \frac{i}{k}\right)\left(\frac{\psi}{2v} + \frac{W}{v} - \frac{i}{k}\right)}. \tag{6}$$

Aus (6) wird die Stromstärke gefunden:

$$i = \frac{k}{2v(\Delta' - 1)}\left[(\Delta' + 1)\left(b + \frac{\psi}{2} + W\right) - \right.$$

$$\left. - \sqrt{\left\{(\Delta' + 1)^2\left(b + \frac{\psi}{2} + W\right)^2 - 4b(\Delta' - 1)^2\left(\frac{\psi}{2} + W\right)\right\}}\right] \tag{7}$$

Für $\psi = 0$ (Äquivalenzpunkt) ist die Stromstärke unabhängig geworden von a, was auch ohne Berechnung einleuchtet. Wenn die angelegte Spannung nicht allzugroß ist, kann (7) vereinfacht werden auf:

$$i = b \cdot \frac{k}{v} \cdot \frac{\Delta' - 1}{\Delta' + 1} \cdot \frac{\frac{\psi}{2} + W}{b + \frac{\psi}{2} + W} \tag{8}$$

Laut dieser Gl. (8) wurden für verschiedene Werte von a, b und L die entsprechenden Titrierungskurven berechnet, die in den Abb. 2, 3 und 4 zu sehen sind. Eigenartig ist auch der Verlauf der reduzierten Kurven bei der Stromstärke im Äquivalenzpunkt.

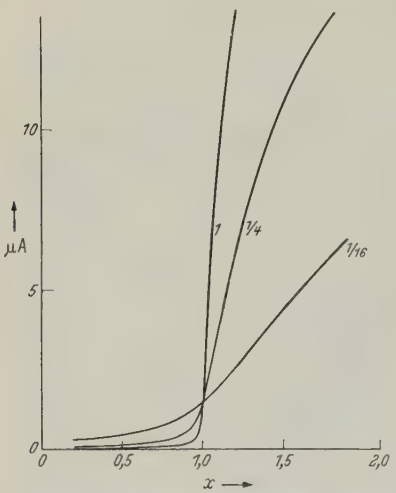


Abb. 2. Stromstärke als Funktion des zugesetzten Reagenses bei wechselnden Werten von a. b : 0,152; L : 10^{-8}; Δ' : 2,7; k : $2{,}94 \cdot 10^{-7}$; v : 100

Selbstverständlich geht die Titrierungskurve hinter dem Äquivalenzpunkt allmählich in eine gleichartige Linie über, wie sie bei der Titrierung von Arsenit mit Cyanoferrat(III) entsteht, die Löslichkeit von AR ist ja dann durch den R-Überschuß nahezu auf Null reduziert.

In der Potentiometrie ist der einzige Einfluß, der eine Änderung von b mit sich bringt, eine vertikale Verschiebung der ganzen Titrierungskurve wie aus der Formel

$$\pi = E_o + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{b}{\frac{\psi}{2} + W} \tag{9}$$

hervorgeht, die unmittelbar aus Gl. (3) folgt.

Die Lage des Äquivalenzpunktes ist nicht ohne weiteres aus der Gestalt der Titrierungskurve abzuleiten, da sie keine Diskontinuität aufweist.

In der Praxis könnte man als Endpunkt den Schnittpunkt der Wendepunktstangente mit der Abszisse wählen, da sich ein ziemlich großes Stück der Titrierungskurve als Gerade darstellt. Die Tangente fällt dann mit diesem geradlinigen Abschnitt zusammen.

Zuerst muß dann die Lage des Wendepunktes bestimmt werden, was durch zweimaliges Differenzieren der Gl. (8) nach x geschieht:

$$i' = b^2 \cdot \frac{k}{v} \cdot \frac{\Delta' - 1}{\Delta' + 1} \cdot \frac{\frac{a}{2} + W'}{\left(b + \frac{\psi}{2} + W\right)^2} \tag{10}$$

$$i'' = b^2 \cdot \frac{k}{v} \cdot \frac{\Delta' - 1}{\Delta' + 1} \cdot \frac{W''\left(b + \frac{\psi}{2} + W\right) - 2\left(\frac{a}{2} + W'\right)^2}{\left(b + \frac{\psi}{2} + W\right)^3} \tag{11}$$

W' und W'' erhält man aus W durch einmaliges und zweimaliges Differenzieren nach x.

$$W' = \frac{a \cdot \psi}{4\,W} \tag{12}$$

$$W'' = \frac{a^2 \cdot \lambda^2}{4\,W^3} \tag{13}$$

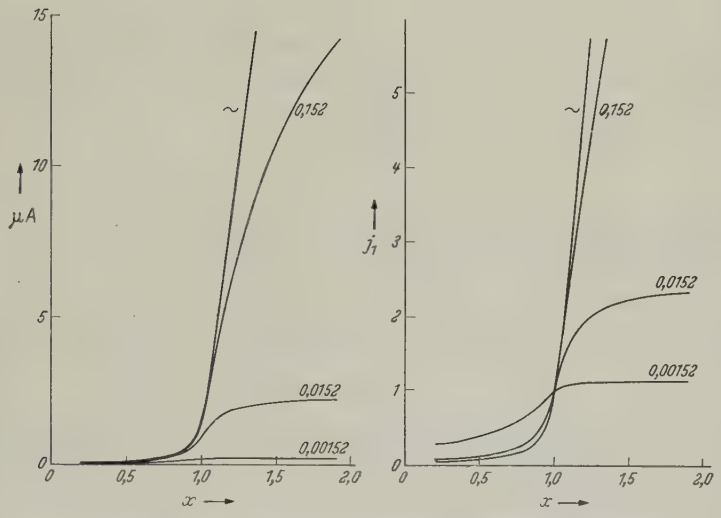


Abb. 3. Stromstärke und relative Stromstärke als Funktion des zugesetzten Reagenses bei wechselnden Werten von b. a : 0,25; L : 10^{-8}; Δ' : 2,7; k : $2{,}94 \cdot 10^{-7}$; v : 100

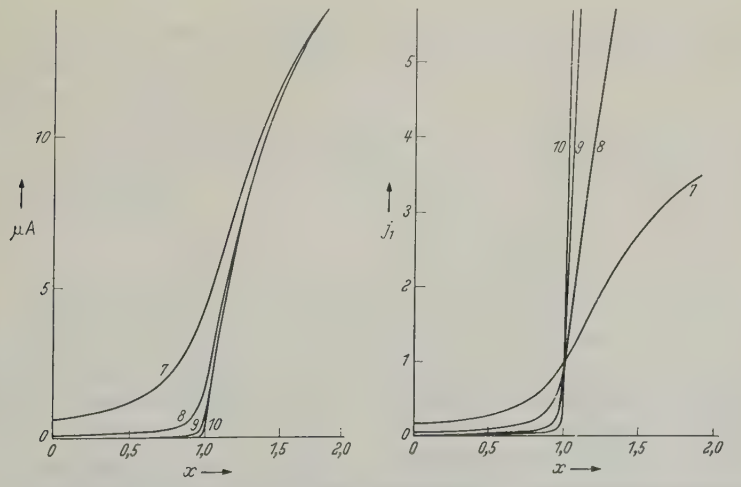


Abb. 4. Stromstärke und relative Stromstärke als Funktion des zugesetzten Reagenses bei wechselnden Werten von pL. a : 0,25; b : 0,152; Δ' : 2,7; k : $2{,}94 \cdot 10^{-7}$; v : 100

Durch Gleichsetzung des Zählers von 11 mit 0 findet sich bei Verwendung von (12) und (13) die folgende kubische Gleichung ein:

$$b\,\psi^3 + 3\,b\,\lambda^2\,\psi + \lambda^2\,(\lambda^2 - b^2) = 0 \tag{14}$$

Aus (14) ist ersichtlich, daß ψ nur von b und λ, aber nicht von a abhängt.

Die reelle Wurzel dieser Gleichung kann annähernd bestimmt werden; sie ist positiv, wenn $\lambda < b$, Null für $\lambda = b$ und negativ, wenn $\lambda > b$.

Für eine Anzahl Kombinationen von b und λ wurde die Wurzel berechnet.

Nun muß noch die Projektion τ des Teiles der Wendepunktstangente zwischen ihrem Schnittpunkt mit der Abszisse und dem Wendepunkt berechnet werden aus den Formeln (8) und (10)

$$\tau = \frac{i}{i'} = \frac{\left(\frac{\psi}{2} + W\right)\left(b + \frac{\psi}{2} + W\right)}{\left(\frac{a}{2} + W\right) b} \tag{15}$$

oder nach Substituierung von (12) und Vereinfachung:

$$\tau = \frac{2\,W}{a\,b}\left(b + \frac{\psi}{2} + W\right).$$

Der Fehler δ beträgt nun nach der hier aufgestellten Endpunktsformel:

$$\delta = \frac{\psi}{a} - \tau\,. \tag{16}$$

Aus (15) und (16) ergibt sich, daß τ und δ umgekehrt proportional sind zu a und ferner noch von b und λ abhängen.

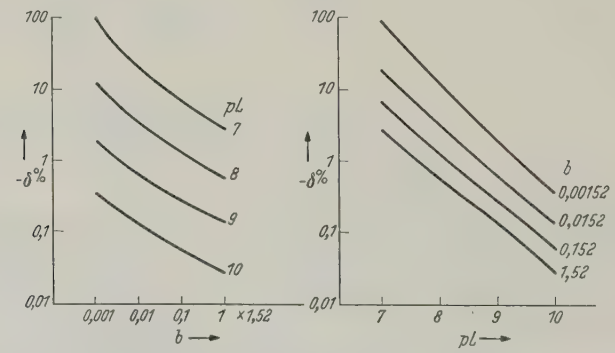


Abb. 5. Prozentuelle Fehler als Funktion von b und L (doppel-logarithmisch)

In der Tab. 1 sind die Ergebnisse der Fehlerberechnung für jede der sechzehn möglichen Kombinationen zwischen vier verschiedenen Werten von b und von L bei konstantem a und v aufgenommen. Noch zulässige Fehler sind umrandet.

Zwecks größerer Übersichtlichkeit wurden in Abb. 5 die Fehler auch noch in doppel-logarithmischem Maßstab bei variierenden b und L eingetragen.

Aus den Berechnungen ergibt sich, daß von den Parametern a, λ und b: a die Genauigkeit am stärksten, b am schwächsten beeinflußt.

Auch bei anderen Methoden dieses Titrierungsverfahrens ist es erwünscht a groß zu machen, anderseits kann ein großes L die Titrierung unmöglich machen. Durch Zusatz von Alkohol wird man vielleicht

Tabelle 1

L	λ^2	b	$\lambda^2(\lambda^2 - b^2)$	W	ψ	τ	$-\delta$
10^{-7}	10^{-8}	1,52	$-2{,}31\ 10^{-3}$	0,06185	0,1063	0,1330	0,0267
		0,152	$-2{,}21\ 10^{-5}$	0,03606	0,0346	0,0974	0,0628
		0,0152	$7{,}69\ 10^{-7}$	0,03258	0,0156	0,1713	0,1557
		0,00152	$9{,}98\ 10^{-7}$	0,04924	−0,0755	0,8430	0,9185
10^{-8}	10^{-4}	1,52	$-2{,}31\ 10^{-4}$	0,02763	0,0515	0,0572	0,0057
		0,152	$-2{,}30\ 10^{-6}$	0,01440	0,0207	0,0335	0,0128
		0,0152	$-1{,}31\ 10^{-8}$	0,01010	0,0028	0,0355	0,0327
		0,00152	$9{,}77\ 10^{-9}$	0,01203	−0,0134	0,1084	0,1218
10^{-9}	10^{-5}	1,52	$-2{,}31\ 10^{-5}$	0,01261	0,02438	0,02578	0,00140
		0,152	$-2{,}31\ 10^{-7}$	0,00662	0,01162	0,01431	0,00269
		0,0152	$-2{,}21\ 10^{-9}$	0,00361	0,00346	0,00974	0,00628
		0,00152	$7{,}69\ 10^{-11}$	0,00326	−0,00156	0,01714	0,01870
10^{-10}	10^{-6}	1,52	$-2{,}31\ 10^{-6}$	0,00579	0,01141	0,01168	0,00027
		0,152	$-2{,}31\ 10^{-8}$	0,00276	0,00515	0,00572	0,00057
		0,0152	$-2{,}30\ 10^{-10}$	0,00144	0,00207	0,00335	0,00128
		0,00152	$-1{,}31\ 10^{-12}$	0,00101	0,00028	0,00373	0,00345

$a = 1$, $v = 100$

manchmal den Zustand verbessern können. Die günstige Beeinflussung der Genauigkeit durch ein großes b ist ein charakteristisches Merkmal der „Dead-stop"-Methode.

Daß vor allem bei großen Spannungen auch Titrierungen ohne Zusatz von Eisen(III)-cyaniden möglich sind, muß einer geringen Verunreinigung des Cyanoferrats(II) durch Cyanoferrat(III) (z. B. einige Promille) zugeschrieben werden.

Der Einfluß der Parameter a und b auf die Titrierung wurde auch noch in Anwesenheit von 0,5 m KCl-Lösung als Grundelektrolyt praktisch untersucht.

Das erzeugte Potential wurde auf 3 mV gehalten. Der Stromverlauf entsprach den Erwartungen. Bei der Titrierung von Th^{4+} mit Cyanoferrat(II) lag jedoch der Äquivalenzpunkt 5% zu niedrig, im Gegensatz zu den Ergebnissen von Gaur u. Bhattacharya[6]; die umgekehrte Titrierung lieferte wohl das richtige Resultat. Bereits ein geringfügiger Zusatz von Salzsäure beeinflußt den Verbrauch.

Es kann noch erwähnt werden, daß die auf ähnlichen Grundlagen beruhenden Titrationen von Jodid mit Quecksilber(II)-nitrat oder Silbernitrat[7] unter Zusatz einer alkoholischen Jodlösung mit gutem Erfolg ausgeführt worden sind.

Zusammenfassung

Es wird eine Ableitung der Titrierungskurve bei Fällungstitrationen mit Cyanoferrat(II) gegeben. Es ist möglich, durch Arbeit in kleinem Volumen und durch Zusatz von Alkohol und Vorhandensein von viel Cyanoferrat(III) den Titrierungsfehler zu verringern.

Literatur

[1] Atanasiu, I. A.: Bul. Chim. pură apl., (Bukarest) **30**, 51 (1937); Chem. Zbl. **1928** II, 1239. — [2] Charlot, G., u. D. Bézier: Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale. Paris: Masson et Cie. 2e Ed., 637 (1949). — [3] Charlot, G., u. R. Gauguin: Méthodes d'analyse des réactions en solution. Paris: Masson et Cie., 254 (1951). — [4] Delahay, P.: Anal. chim. Acta **4**, 635 (1950). — [5] Foulk, C. W., and A. T. Bawden: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **89**, 283 (1932). — [6] Gaur, J. N., and A. K. Bhattacharya: J. Indian. chem. Soc. **31**, 467 (1954). — [7] Kolthoff, I. M.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41**, 172 (1922). — [8] Kolthoff, I. M., and N. H. Furman: Potentiometric Titrations. New York: Wiley 1926, p. 323. — [9] Mayer, A., G. Bradshaw and J. Deutschman: Analyst (London) **78**, 367 (1953); vgl. diese Z. **143**, 458 (1954). — [10] Duyckaerts, G., and T. Pitance: Proc. I. Intern. polarogr. Congress Prag 1951 Teil I S. 51: vgl. diese Z. **140**, 364 (1953). — [11] Schemjakin, F. M., u. W. A. Wolkowa: J. allg. Chem. [russisch] **7**, 1328 (1937); Chem. Zbl. **1937** II, 1411.

Ir. H. L. Kies,
Analytisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule, Delft (Niederlande)

Aus dem Institut für Warenkunde, Universität Turin

Papierelektrophorese von Saccharin-Dulcinmischungen

Von
Angelo Castiglioni

(Eingegangen am 20. Juli 1955)

In einer vorhergehenden Mitteilung[1] habe ich die Trennung des Saccharins vom Dulcin mittels Papierchromatographie untersucht. Dabei habe ich mich der aufsteigenden Chromatographie mit Whatman-Papier Nr. 1 bedient und als Eluierungsmittel eine Mischung von Butanol und Ammoniumhydroxyd, *D* 0,88 (4:1) benutzt. Zur Entwicklung habe ich das Dulcin mittels Salpetersäure (Reaktion von G. Denigés u. R. Tourrou[2]) nachgewiesen, dann das Saccharin mit Hilfe des α-Naphthylaminreagenses (Reaktion von A. Gandini[3]).

Vortreffliche Ergebnisse bei Trennung der beiden Substanzen habe ich auch durch Papierelektrophorese erzielt, indem ich dazu die von der Evans Electroselenium Ltd. in Harlow konstruierte Vorrichtung verwendete. Es wurden verschiedene Lösungen zur Verbindung der Elektroden erprobt. Die besten Resultate wurden bei Verwendung einer Lösung, bestehend aus 90 Vol. Wasser und 10 Vol. Eisessig mit einem p_H-Wert von etwa 2,2 erreicht. Es gelangte die schon zur Papierchromatographie angegebene Entwicklungstechnik zur Anwendung. Während das Dulcin an der Stelle, wo es anfangs aufgetragen wurde, unbeweglich verharrt, zeigt das Saccharin eine gewisse Beweglichkeit und es erscheint nach der Entwicklung der entsprechende Fleck fern vom Ausgangspunkt.

Zur Ausführung des Versuchs kann man in folgender Weise vorgehen: Ein Streifen Whatman-Papier Nr. 1 von 34 cm Länge und 5 cm Breite wird in die 10%ige (Vol./Vol.) wäßrige Lösung von Eisessig getaucht und dann zwischen zwei Blatt Filterpapier abgedrückt und getrocknet. Ungefähr 13 cm von einem der beiden Enden des Streifens trägt man eine kleine Menge Lösung der zu analysierenden Substanz auf, so daß man auf dem Papier etwa 20—30 μg von jeder der beiden Substanzen hat. Der so vorbereitete Streifen wird für die Dauer von 2 Std der Elektrophorese unterworfen bei Verwendung eines Stromes von etwa 0,4 mA je Zentimeter der Streifenbreite. Nach dem Trocknen wird der Streifen mit einer Mischung, bestehend aus 1 Vol. konzentrierter Salpetersäure und 4 Vol. Aceton, besprüht. In Gegenwart von Dulcin erscheint nach dem Trocknen eine starke Gelbfärbung an der Stelle, an der die Substanz aufgetragen worden war. Dann schreitet man zur Neutralisierung der noch auf dem Streifen befindlichen Salpetersäure, indem man den Streifen etwa 5 min lang in einem mit Ammoniak gesättigten Mittel beläßt. Der Dulcinfleck bräunt sich dabei. Der Streifen wird hierauf mit einer 0,1%igen Lösung von α-Naphthylamin in 95°igem Alkohol unter Hinzufügung von 4—5 Tropfen einer gesättigten wäßrigen Lösung von Kupferacetat und von 2—3 Tropfen Eisessig besprüht. In Anwesenheit von Saccharin erscheint beim Trocknen ein veilchenblauer Fleck etwa 10 cm von der Stelle entfernt, an der die Substanz aufgetragen worden war.

Literatur

[1] Castiglioni, A.: diese Z. **145**, 188 (1955). — [2] Denigès, G., et R. Tourrou: C. R. Acad. Sci. (Paris) **173**, 1184 (1921). — [3] Gandini, A.: Farmaco (Pavia) **1**, 34 (1946).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Aus der Akademie für Sozialhygiene, Arbeitshygiene und ärztliche Fortbildung, Berlin-Lichtenberg (Prof. Redetzky, Prof. Holstein)

Eine Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen p-Phenylendiamin und seiner N,N-Dialkylderivate

Von

W. Massmann und G. Menge

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 8. August 1955)

In der vorliegenden Arbeit wird eine photometrische Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen p-Phenylendiamin und einiger seiner als Farbfilmentwickler gebräuchlichen N,N-Dialkylderivate, nämlich von N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin (TSS)*, N,N-Di(oxyäthyl-)p-phenylendiamin (T 32) und N,N-Äthyl-methylsulfonamino-äthyl-1,4-diamino-2-methyl-benzol (CD III) beschrieben. Die Ausarbeitung der Analysenvorschrift geschah im Rahmen industrietoxikologischer Arbeiten. An die Analyse mußten dabei Forderungen gestellt werden, die von den bisher bekannten Methoden nur zum Teil erfüllt werden. Das sind:

1. Eine Empfindlichkeit, die für toxikologische Zwecke ausreicht.

2. Eine möglichst hohe Spezifität.

3. Der gebildete Farbstoff muß längere Zeit stabil bleiben, weil bei Arbeitsplatzuntersuchungen nicht immer konstante Zeiten bis zur Photometrierung eingehalten werden können.

4. Die Bestimmung muß so einfach sein, daß sie sich für Reihenuntersuchungen eignet.

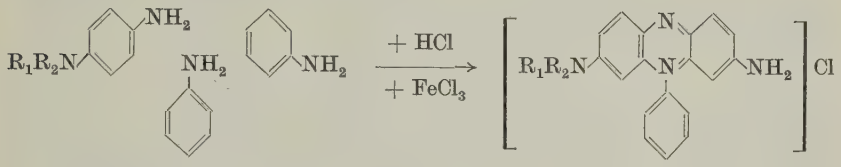
5. Die Reagentien sollen mehrere Tage haltbar sein.

Das Verfahren von Wurzschmitt[4], das darauf beruht, daß dialkylierte Basen bzw. deren durch Kernwanderung der Alkylgruppen entstandenen Zwischenprodukte zu Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffen oxydiert werden, ist zu unempfindlich. Auch die speziell zur Bestimmung von TSS ausgearbeitete Vorschrift von Soloveva[3], die die Indophenolreaktion zur Grundlage hat, war für unsere Zwecke zu ungenau. Die empfindlicheren Methoden der Diazotierung primärer aromatischer Amine zu Diazoniumsalzen und der nachfolgenden Kupplung mit α-Naphthyläthylendiamin (Langecker[1]), mit Phenyl-J-Säure (Pletscher[2]) oder mit anderen kupplungsfähigen Substanzen (z. B. α- und β-Naphthol, R-Säure) haben den Nachteil der Unspezifität und sind auch, besonders im Fall unserer Dialkyl-

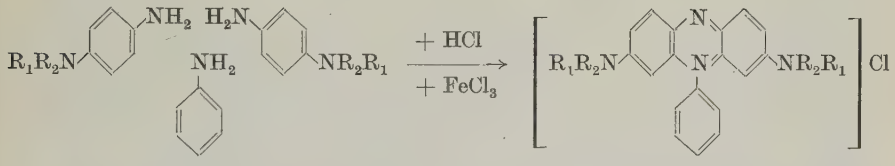
* TSS, T 32 und CD III sind Kurzbezeichnungen für die Sulfate der entsprechenden Basen. In Anbetracht der Tatsache, daß die Anionen unsere Reaktion nicht beeinflussen, bezeichnen wir der Einfachheit wegen mit den Abkürzungen, wenn nicht besonders vermerkt, Basen und Salze.

derivate, zu wenig genau. Außerdem durchläuft dabei die Farbstoffintensität nach kurzer Zeit ein Maximum, so daß die Einhaltung einer genauen Zeit bis zur Messung erforderlich ist.

Als für unsere Zwecke geeignet erschien uns eine Reaktion, die den größten Teil obiger Forderungen erfüllt, nämlich die oxydative Kondensation von p-Phenylendiamin oder seiner N,N-Dialkylderivate mit Anilinhydrochlorid, die durch Eisen(III)-chlorid bei p_H 2,5—3,5 in der Siedehitze erreicht wird. Es kommt somit zur Bildung von Phenosafraninen, die in saurer Lösung als Salze einsäuriger Basen vorliegen. Die Reaktion läßt sich wie folgt formulieren:



Bei stärkerer Konzentration tritt eine Parallelreaktion ein, die zur Bildung eines Farbstoffmoleküls 2 Moleküle der betreffenden Base beansprucht.



Hieraus erklärt es sich, daß die Eichkurve nur bis etwa 20 μg p-Phenylendiamin (bei den anderen Verbindungen bis zu den äquivalenten Mengen) dem Beer-Lambertschen Gesetz gehorcht, da bei höheren Konzentrationen eine Abschwächung der Extinktionswerte in Erscheinung tritt.

Analysenbereich und Meßgenauigkeit

Der Analysenbereich und die Meßgenauigkeit gehen aus Tab. 1 und Abb. 1 hervor (s. S. 102).

Störende Substanzen

Unter gleichen Reaktionsbedingungen entsteht bei Anwesenheit von *o-Phenylendiamin* ein Orangefarbstoff, wahrscheinlich 2,3-Diaminophenazin; *m-Phenylendiamin* ergibt eine schwache gelbe bis braune Färbung, wahrscheinlich 3,5-Diaminophenazin, beide erst bei höheren Konzentrationen. In unserem Konzentrationsbereich ist eine Störung nicht zu befürchten. *Indamine* stören grundsätzlich, da sie durch Oxydation mit Anilin ebenfalls Safraninfarbstoffe bilden. *Benzidin* ergibt von 5 μg aufwärts eine Violettfärbung. Die Farbstoffbildung erfolgt proportional der Konzentration, so daß eine Benzidinbestimmung auf diesem

Wege ab 5 μg möglich ist. *Hydrazobenzol* reagiert gleichfalls unter Violettfärbung, weil es sich in mineralsaurer Lösung in Benzidin umlagert. *Pyrrol* ergibt in höheren Konzentrationen eine intensive Grünfärbung. *Formaldehyd* bewirkt eine milchige Trübung. Außerdem stören alle stärkeren Oxydations- und Reduktionsmittel den Reaktionsablauf.

Tabelle 1

	Nachweisgrenzen		mittlerer Fehler	
	in Mol	in μg	in Mol	in μg
p-Phenylendiamin	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$	0,1 — 20	$\pm 0{,}6 \cdot 10^{-9}$	$\pm$ 0,05
-dihydrochlorid	$-2{,}2 \cdot 10^{-7}$	0,2 — 33		$\pm$ 0,1
-sulfat		0,2 — 38		$\pm$ 0,1
TSS-sulfat	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$	0,4 — 49	$\pm 0{,}8 \cdot 10^{-9}$	$\pm$ 0,2
-base	$-1{,}9 \cdot 10^{-7}$	0,3 — 44		$\pm$ 0,1
T 32-sulfat	$1{,}2 \cdot 10^{-9}$	0,3 — 54	$\pm 0{,}6 \cdot 10^{-9}$	$\pm$ 0,2
-base	$-2{,}2 \cdot 10^{-7}$	0,2 — 50		$\pm$ 0,1
CD III-sulfat	$2{,}5 \cdot 10^{-9}$	1 — 77	$\pm 1{,}3 \cdot 10^{-9}$	$\pm$ 0,5
-base	$-2{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,7 — 50		$\pm$ 0,4

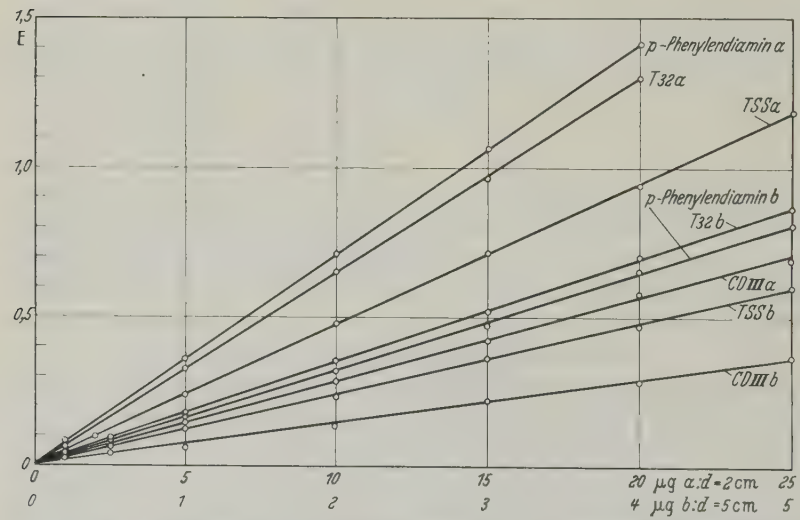


Abb. 1. *Eichkurven.* Gemessen im Pulfrich-Photometer. bei 2 verschiedenen Schichtdicken mit Lampe HQE 40 und Filter S 53 unter Verwendung der im Text beschriebenen Kompensationslösung. Die Mikrogrammwerte auf der Abszisse beziehen sich auf p-Phenylendiamin (Base) und sind für die anderen Verbindungen mit folgenden Faktoren zu multiplizieren: p-Phenylendiamindihydrochlorid 1,67, -sulfat 1,91; TSS-Base 1,52, -sulfat 2,43; T 32-Base 1,82, -sulfat 2,72; C D III-Base 2,51, -sulfat $[(CD\ III\text{-}Base)_2(H_2SO_4)_3]$ 3,87

Durchführung der Bestimmung

Benötigte Reagentien. 1. 6,15%ige Salzsäure p. a. [1:7 verdünnte Säure (D 1,19)]. — 2. Anilinlösung: 1 Vol.-Teil Anilin p. a. + 2 Vol.-Teile Salzsäure p. a. (D 1,19) +

7 Vol.-Teile dest. Wasser. — 3. $FeCl_3$-Lösung: 2 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ p. a. + 100 ml Salzsäure p. a. D 1,19 ad 1000 ml dest. Wasser. — 4. Citratpuffer: 84,04 g Citronensäure reinst + 102,0 g NaOH p. a. ad 1000 ml dest. Wasser. — 5. Wäßrige Hydrazinsulfatlösung, die 250 μg/ml enthält. Man löst die entsprechend eingewogene Menge Hydrazinsulfat in heißem dest. Wasser und füllt bis zum Gesamtvolumen mit ausgekochtem dest. Wasser auf. Danach wird der Meßkolben auf Zimmertemperatur gekühlt und das Volumen bis zur Marke korrigiert. Diese Lösung muß jeweils vor einer neuen Analyse frisch angesetzt werden.

Die Reagentien sind — unter gutem Verschluß gehalten — wochenlang haltbar und verwendungsfähig, mit Ausnahme der Lösung 5. Es empfiehlt sich jedoch, die Kompensationslösung bei jeder Analyse erneut mit anzusetzen, da die Anilinhydrochloridlösung nach längerer Standzeit etwas nachdunkelt.

Arbeitsvorschrift. In ein am besten graduiertes Reagensglas mit eingeschliffenem Stopfen werden nacheinander rasch einpipettiert: 1 ml Lösung 5, 1—5 ml (je nach Konzentration) der wäßrigen Analysenlösung, dann nacheinander je 1 ml Lösung 1, 2 u. 3 und zum Schluß 2 ml Lösung 4. Die Reihenfolge der Reagentienzugabe ist zu beachten. Das Gemisch wird gut umgeschüttelt und anschließend nach Entfernung des Stopfens ungefähr 1 Std im siedenden Wasserbad erhitzt, dann mit Leitungswasser auf Zimmertemperatur abgekühlt, auf 8 ml mit dest. Wasser aufgefüllt (Ergänzung der eingedampften Wassermengen) und wieder gut gemischt. Sollte nach der Temperierung der Probeansatz nur wenig eingedampft sein und somit ein größeres Volumen als 8 ml haben, so ist umzurechnen. Die Extinktion des gebildeten Farbstoffs wird mit Hilfe des Pulfrich-Photometers bestimmt. Wir haben bei Verwendung der Lampe HQE 40 das Filter S 53 (auch S 57 ist geeignet) vorgeschaltet und Mikroküvetten mit 2 cm Schichtdicke, bei niedrigen Konzentrationen mit 5 cm Schichtdicke benutzt. Die Farbstoffe sind wenigstens 8 Std haltbar, beim TSS etwas länger. Ein Nachlassen der Extinktion konnte in diesem Zeitraum in keinem Fall festgestellt werden. Als Kompensationslösung kann man hier nicht dest. Wasser nehmen, sondern man muß das gleiche Substanzgemisch verwenden und dieses genau so behandeln wie die Analysenlösung, man nimmt lediglich statt der 1—5 ml Analysenlösung dest. Wasser. Auch die Zeit zwischen der Temperierung und der optischen Messung muß für beide Proben gleich sein.

Die Aufstellung der Eichkurven. Zum Aufstellen der Eichkurven haben wir p-Phenylendiamindihydrochlorid und von den anderen Substanzen die Sulfate benutzt. CD III lag als Verbindung vor, bei der in 1 Molekül auf 2 Anteile Base 3 Anteile Säure kommen. Zum Ansetzen von Standardlösungen wird die berechnete Menge Hydrazinsulfat im Meßkolben mit heißem ausgekochten dest. Wasser gelöst, das Ganze möglichst rasch auf 20° C gekühlt und die eingewogene Substanz oder Substanzlösung hinzugegeben. Die dann noch benötigte Menge Wasser zur Auffüllung des Volumens bis zur Marke soll möglichst klein gehalten werden. Beim Ansatz von Kontrollwerten niedriger Konzentration (10 μg/ml und darunter), die durch Verdünnen von Standardlösungen höherer Konzentrationen erhalten werden, ist darauf zu achten, daß die niedrigen Werte bald nach ihrem Ansatz zur Bestimmung gelangen, da in sehr verdünnten Lösungen die Substanzen rasch oxydiert werden. Auch hierbei ist zuerst der Meßkolben soweit zur Eichmarke mit Hydrazinsulfatlösung so aufzufüllen, daß der noch freibleibende Raum möglichst klein ist.

Grundsätzlich ist zur Aufstellung der Eichkurven mit frisch angesetzten Lösungen zu arbeiten, die möglichst aus neu angebrochenen Ampullen stammen. Besonders ist bei den Salzen des p-Phenylendiamins, dann bei T 32 und CD III darauf zu achten; TSS ist ein wenig besser haltbar. Die Eichkurven erfüllen bis zu etwa 20 μg p-Phenylendiamin (für die anderen 3 Verbindungen die entsprechenden

Äquivalente) das Beer-Lambertsche Gesetz. Bei höheren Konzentrationen bleiben die gemessenen Extinktionen hinter den zu erwartenden Werten zurück (s. oben).

Reaktionsbedingungen

Eine geringe Variation in der Menge der zugesetzten Reagentien ist statthaft. Der Hydrazinsulfatgehalt darf aber nicht mehr als 300 μg je Ansatz betragen, da höhere Konzentrationen zur Abschwächung der Farbstoffe führen. Ein zusätzlicher Anilingehalt stört erst nach 400 μg je Ansatz. Über die Abhängigkeit der Extinktion von der $FeCl_3$-Konzentration gibt Tab. 2 Auskunft. Auch die Zeit der Temperierung im Wasserbad kann gering verändert werden, wie aus Tab. 3 ersichtlich ist. Das p_H-Optimum liegt zwischen 2,5 und 3,5; darüber und darunter kommt es zur Abschwächung der Farbstoffkonzentration, bei einem p_H-Wert von 1,0 tritt überhaupt keine Färbung mehr auf.

Tabelle 2. *Die Abhängigkeit der relativen Extinktion von der $FeCl_3$-Konzentration bei Verwendung von 250 μg Hydrazinsulfat/Ansatz*
HQE 40, *S* 53, *d* = 2 cm. Ansatzlösung: 10 μg p-Phenylendiamin

mg $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$/Ansatz	$E_{rel.}$ der Probe	$E_{abs.}$ der Kompensationslösung
0,01	0,14	0,08
0,1	0,41	0,10
0,2	0,60	0,10
0,3	0,67	0,10
0,5	0,70	0,11
1	0,71	0,11
2	0,72	0,10
3	0,71	0,11

Tabelle 3. *Die Abhängigkeit der relativen Extinktion von der Zeit der Temperierung.*
HQE 40, *S* 53, *d* = 2 cm
Ansatzlösung: 10 μg p-Phenylendiamin

Zeit der Temperierung im siedenden Wasserbad	$E_{rel.}$ der Probe	$E_{abs.}$ der Kompensationslösung
1 min	0,19	0,05
2 min	0,25	0,05
5 min	0,39	0,05
15 min	0,61	0,06
30 min	0,70	0,08
1 Std	0,71	0,10
2 Std	0,70	0,10
3 Std	0,69	0,11

Zusammenfassung

Es wird eine photometrische Methode beschrieben, die es gestattet, p-Phenylendiamin und seine N-Dialkylderivate in einem Analysenbereich von etwa 1,0—2,0 · 10^{-9} bis 2,0 · 10^{-7} Mol zu bestimmen. Einige Reaktionsbedingungen werden angegeben.

Literatur

[1] Langecker, H.: Biochem. Z. **324**, 214 (1953); vgl. diese Z. **146**, 197 (1955). — [2] Pletscher, A.: Z. Unfallmed. Berufskrankh. **44**, 190 (1951). — [3] Soloveva, T. V.: Gig. i San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1953**, H. 1, 47; vgl. diese Z. **144**, 51 (1955). — [4] Wurzschmitt, B.: diese Z. **133**, 17 (1951).

Dr. W. Massmann, Berlin-Lichtenberg, Nöldnerstraße 40—42

Department of Chemistry, Darjeeling Government College, Darjeeling (India)

Diphenic Acid as an Analytical Reagent

Part III: Separation of Thorium from Different Elements and Monazite Sands

By

Gurupada Banerjee

(Eingegangen am 15. August 1955)

In previous communications[1–2], it was shown that the reagent diphenic acid could be used for the gravimetric estimation of thorium by the direct weighing method and for the co-determination of thorium, zirconium, titanium and iron, when present in a solution. During the estimation of thorium and its separation from zirconium (loc. cit.), it was observed that the reagent precipitated thorium completely over the p_H range 4.5 to 8.6 and the thorium precipitate was stoichiometric having the composition $Th(C_{14}H_8O_2)_2$.

The purpose of the present investigation is to show that thorium can be completely separated from cerite earths, Monazite sands and a number of elements by this reagent. The method of separation is effective for a mixture of thorium and rare earths, having thoria: rare earth oxide ratio upto 1:26 by single precipitation and upto 1:44 by double precipitation. Thorium can be separated from a large number of metal ions including uranium, and also from a number of anions by the simple control of p_H.

Separation of thorium from silver can be effected at the same p_H range for thorium, using thiourea as a masking agent. In absence of any electrolyte, thorium salt of diphenic acid comes only on boiling whereas the same appears at the ordinary temperature in presence of a trace of ammonium acetate as electrolyte.

Experimental

Reagents and Chemicals. Diphenic acid was prepared as before[1] and its 0.1 M aqueous solution was prepared for analysis.

Stock solutions of thorium, cerium and lanthanum nitrates (Merck's reagents) were prepared and their earth contents determined as before[4].

Solutions of other metals used for interference study, were prepared by dissolving the AnalaR quality nitrates or sulphates in water, as the case may be, and the

metals were determined by standard methods. Besides these, ammonium acetate and thiourea (B.D.H.-L.R.) were the other chemicals used in this work.

Analytical Procedures

Separation of thorium from cerite earths. Different aliquots of thorium-cerium and thorium-cerium-lanthanum mixtures were nearly neutralised to congo red and about 0.20 g. of ammonium acetate was then added in each case. The solution was heated to boiling and to it was added hot 0.1 M solution of diphenic acid with constant stirring till complete precipitation, and boiled for about 2 min. more, when the precipitate became granular. After standing for 5 min., the precipitate was filtered through a sintered crucible of fine porosity, washed successively with 0.01 M solution of the reagent, hot water and hot ethanol. The precipitate contained in the crucible was dried for 2 hours at 110—115° C in an electric oven to a constant weight and weighed as $Th(C_{14}H_8O_4)_2$, containing 32.59% thorium or 37.09%thoria. A selection of results is given in table 1.

It will be evident from the table that the rare earth elements do not interfere in the thorium precipitation when present in the mixture upto a thoria: earth oxide ratio of 1:26, beyond which double precipitation (after dissolving the first precipitate in 3.5 M nitric acid) is necessary, which could again separate thorium from the earths upto a ratio of 1:44.

Table 1. *Separation of Thorium from Cerite Earths*

No.	ThO_2 taken	CeO_2 added	La_2O_3 added	Approx. ratio of thoria: cerite earths	ThO_2 calculated from the wt. of the pptn.	
					Single pptn.	Double pptn.
	g.	g.	g.		g.	g.
1.	0.0020	0.0132	...	1: 6	0.0020	...
2.	,,	0.0264	...	1:13	0.0019	...
3.	,,	0.0528	...	1:26	0.0021	...
4.	,,	...	0.0140	1: 7	0.0020	...
5.	,,	...	0.0565	1:28	0.0023	...
6.	0.0040	0.1055	0.0282	1:33	0.0045	...
7.	,,	0.1055	0.0282	1:33	...	0.0040
8.	,,	0.0264	0.1030	1:32	...	0.0039
9.	,,	0.1055	0.0701	1:44	...	0.0041
10.	,,	0.1055	0.1033	1:52	...	0.0044

Separation of thorium from metal ions. The metals like silver and mercury(ous) are precipitated by diphenic acid and hence, thorium cannot be ordinarily separated from them. For the separation of thorium from silver, the slightly acidic solution was treated with 1 g. of thiourea and then after dilution to 75 ml. and heating to boiling, the thorium was precipitated by the usual procedure (loc. cit.).

The metals like aluminium, chromium, nickel, cobalt, zinc, manganese, calcium, strontium, barium, copper, cadmium, lead, bismuth, tin, magnesium etc. do not interfere, but double precipitation is necessary for chromium, nickel and cobalt, as traces of them are held up by the thorium precipitate, which can only be removed by double precipitation.

As zirconium and iron are co-precipitated with thorium, separation of thorium from them was dealt in one of the previous communications.

Though uranium does not produce any precipitate with diphenic acid, it imparts an orange colour to the thorium precipitate. The reagent can separate thorium from uranium by single precipitation upto a $ThO_2:U_3O_8$ ratio of 1:25, beyond which double precipitation becomes essential upto a ratio of 1:80. When the quantity of uranium increases beyond this ratio, it can not be completely separated from thorium, as a small quantity of it remains adsorbed in the thorium precipitate.

During the separation of thorium from anions like phosphate, arsenate, molybdate etc., hot 0.1 M reagent solution followed by 1% ammonium acetate solution were added to the hot acidic solution of each mixture until the precipitation was complete.

The results of those separations are recorded in tables 2, 3, 4 and 5.

Table 2. *Separation of Thorium from Silver*

No.	Metals taken mg.	pH	Thorium salt mg.	Thorium found mg.
1.	Th 10.9 Ag 12.4	4.5	33.2	10.8
2.	Th 10.9 Ag 62.0	4.7	33.4	10.9
3.	Th 21.8 Ag 123.7	4.9	67.2	21.9
4.	Th 21.8 Ag 247.2	4.6	67.8	22.1
5.	Th 110.0 Ag 12.4	5.2	336.9	109.8

Table 3. *Separation of Thorium from different Metals*

No.	Metals taken mg.	pH	Thorium salt mg.	Thorium found mg.
1.	Th 10.9 Cu 14.2	4.4	33.2	10.8
2.	Th 10.9 Cu 62.0	4.6	33.8	11.0
3.	Th 21.8 Cd 69.2	4.8	66.6	21.7
4.	Th 10.9 Cd 9.9	4.5	33.4	10.9
5.	Th 110.0 Pb 18.6	5.1	336.9	109.8
6.	Th 10.9 Pb 100.4	4.8	34.1	11.1
7.	Th 10.9 Bi 57.9	4.6	32.9	10.7
8.	Th 10.9 Bi 115.6	5.5	34.4	11.2

Table 3. (Continued)

No.	Metals taken mg.	pH	Thorium salt mg.	Thorium found mg.
9.	Th 10.9 Sn 76.3	6.2	33.8	11.0
10.	Th 10.9 Sn 181.6	5.1	34.4	11.2
11.	Th 10.9 Al 64.5	4.5	33.2	10.8
12.	Th 10.9 Al 128.7	4.6	34.1	11.1
13.	Th 10.9 Cr 92.8	4.8	34.4	11.2
14.	Th 10.9 Cr 106.4	5.2	35.0	11.4
*15.	Th 10.9 Ni 32.1	5.1	33.2	10.8
*16.	Th 10.9 Ni 128.4	4.8	34.4	11.2
*17.	Th 10.9 Co 44.3	5.2	33.4	10.9
*18.	Th 10.9 Co 177.2	4.9	34.9	11.3
19.	Th 21.8 Zn 54.2	6.1	66.3	21.6
20.	Th 10.9 Zn 162.6	5.3	35.3	11.5
21.	Th 10.9 Mn 43.7	5.2	33.8	11.0
22.	Th 10.9 Mn 131.0	4.9	35.0	11.4
23.	Th 21.8 Ca 125.2	6.4	66.6	21.7
24.	Th 110.0 Ca 250.4	5.5	338.1	110.2
25.	Th 10.9 Sr 84.4	4.6	33.2	10.8
26.	Th 21.8 Sr 168.8	4.8	67.6	22.0
27.	Th 10.9 Ba 123.1	4.7	33.2	10.8
28.	Th 21.8 Ba 246.0	5.1	67.2	21.9
29.	Th 10.9 Mg 125.2	4.6	33.4	10.9
30.	Th 21.8 Mg 250.4	4.5	66.6	21.7
31.	Th 10.9 Pd 63.0	5.2	33.2	10.8
32.	Th 10.9 Pd 132.0	5.0	33.8	11.0

* Double precipitation

Table 4. *Separation of Thorium from Uranium*

No.	Oxides taken mg.	pH	Thorium salt mg.	Thorium found mg.
1.	ThO_2 4.5 U_3O_8 31.4	4.8	11.9	4.4
2.	ThO_2 4.5 U_3O_8 62.8	5.0	12.2	4.5
3.	ThO_2 4.5 U_3O_8 109.9	4.9	12.8	4.7
*4.	ThO_2 4.5 U_3O_8 188.4	4.6	12.5	4.6
*5.	ThO_2 4.5 U_3O_8 361.1	5.4	13.5	5.0

* Double precipitation.

Table 5. *Separation of Thorium from Anions*

No.	Ions taken mg.	pH	Thorium salt mg.	Thorium found mg.
1.	P_2O_5 89.6	3.6	32.6	10.6
2.	P_2O_5 174.2	3.8	33.2	10.8
3.	As_2O_5 97.5	3.5	33.4	10.9
4.	As_2O_5 195.1	4.0	33.8	11.0
5.	MoO_3 123.9	3.8	33.2	10.8

Extraction of thorium from Monazite Sands. Zirconium-free extracts of each sample of *Indian* and *Brazilian Monazite* sands were separately prepared by the usual method[5]. Solutions were then neutralised to congo red and thorium was precipitated from them as before (loc. cit.) by diphenic acid. It was found that thorium could be separated from those extracts by a single precipitation. The results have been compared with those obtained by β-hydroxyamino-β-phenylpropionic acid[3] in table 6.

Table 6. *Recovery of Thorium from Monazite Sands*

No.	Weight of the sample g.	ThO_2 obtd. by β-hydroxy-amino-β-phenylpropionic acid g.	% recovery of ThO_2	ThO_2 calc. from Th-diphenate g.	% recovery of ThO_2
		A. Indian Monazite			
1.	0.8920	0.0652	7.31	0.0653	7.32
2.	1.0620	0.0778	7.32	0.0776	7.30
3.	1.5370	0.1123	7.31	0.1123	7.31
		B. Brazilian Monazite			
1.	0.7560	0.0339	4.48	0.0340	4.49
2.	1.2310	0.0554	4.50	0.0553	4.49
3.	1.6980	0.0763	4.49	0.0765	4.50

Summary

Diphenic acid behaves as a selective reagent for the estimation of thorium in presence of phosphate, arsenate, molybdate, alkaline, earths, copper, cadmium, lead, bismuth, tin, aluminium, chromium, nickel, cobalt, zinc, manganese, magnesium and palladium. Thorium can be successfully separated from the cerite earths by the reagent from solutions having thoria: earth oxide ratio 1:26 by single precipitation and by double precipitation when the above ratio is 1:44. The reagent can separate thorium from solutions having ThO_2:U_3O_8 ratio upto 1:80 by double precipitation. The metal can also be recovered from *monazite sands*.

Thanks are expressed hereby to Dr. A. K. Ghosal, Principal, Darjeeling Government College and Dr. A. K. Mukherjee of Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta, for their kind encouragement and to the Government of India, Ministry of Natural Resources and Scientific Research for a gift of Indian Monazite for analysis.

References

[1] Banerjee, G.: Z. analyt. Chem. **147**, 401 (1955). — [2] Banerjee, G.: Z. analyt. Chem., **147**, 409 (1955). — [3] Banerjee, G.: Z. analyt. Chem. **147**, 348 (1955). — [4] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian. chem. Soc. **31**, 149 (1954). — [5] Raghava Rao, Bh. S. V. et al: J. Indian. chem. Soc. **27**, 458 (1950).

Gurupada Banerjee, M. Sc., Lecturer in Inorganic Chemistry, Darjeeling Government College, Darjeeling (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse. *Praktische Resultate bei der Anwendung der Spektralanalyse in der Metallurgie* teilen V. Mathien, A. Hans, B. Rosen und A. Hannick[1] mit. Dabei berichten sie über die Entwicklung der Spektralanalyse seit ihrer Begründung durch Bunsen und Kirchhoff, die Untersuchungen von de Gramont und die grundlegenden Arbeiten von Gerlach und Schweitzer. Im besonderen wird dann auf die Einrichtung moderner spektrochemischer Industrielaboratorien und ihre Ausrüstung mit Analysenautomaten nach Art der Quantometer eingegangen. Die quantitativ bestimmten Elemente, die hierzu verwendeten Linien und die erfaßten Gehalte sind in Tabellen zusammengestellt, die Organisation sowie die Auslastung durch Tausende von Analysen wiedergegeben.

Zur quantitativen spektrochemischen Spurenbestimmung von Metallen lösen F. Thümmler und I. Morgenstern[2] die Analysenmaterialien zunächst in Salpetersäure, dampfen zur Trockne ein und zersetzen die Nitrate vorsichtig über freier

[1] Rev. Métallurgie **51**, 824—832 (1954).

[2] Chem. Techn. **7**, 10—16 (1955). Techn. Hochsch. Dresden.

Flamme. Das resultierende oxydische Pulver wird mit Graphit im Verhältnis 2:5 gemischt und zu Tabletten von 6 mm ⌀ und 2—3 mm Höhe verpreßt. Natürlich lassen sich bei diesem Verfahren Standardproben beliebiger Zusammensetzung herstellen und Bezugselemente in jeder gewünschten Konzentration hinzufügen. Die Anregung erfolgt im FEUSSNER-Funken bei 0,8 mH und 3500 pF, wobei sich in der ungesteuerten Schaltung gelegentlich günstigere Abfunkkurven ergaben als in der gesteuerten. Im einzelnen werden Versuche über den günstigsten Tablettenpreßdruck sowie über die Möglichkeit, statt Graphit Silber- oder Kupferpulver zu verwenden, mitgeteilt. An Analysenaufgaben wird die *Bestimmung von Pb und Cd* in *Zink, Ni und Cr in Eisen* und *Pb und Cd in Nickel* behandelt. Interessanterweise ist die Nachweisempfindlichkeit für Pb und Cd in Ni beim Abfunken der Tabletten größer, als bei direktem Abfunken des metallischen Ausgangsmaterials. Eine Beurteilung der Genauigkeit des Verfahrens ist aus der angegebenen Streuung der Meßwerte von 4—250% nicht möglich.

E. L. GUNN[1] behandelt die *Nichtmetallanalyse kleinster Mengen fester Stoffe durch ihre Emissionsspektren.* Hierbei werden zunächst die bekannten Schwierigkeiten beschrieben, die der spektrochemischen Erfassung der Nichtmetalle entgegenstehen, und die dazu zwingen, für den Nichtmetallnachweis hochkondensierte energiereiche Hochspannungsentladungen zu verwenden. Verf. benutzt hierzu die „high precision source unit" der A.R.L. mit entfernten Luftinductivitäten und einem nominellen Radio-Frequenzstrom von 8 A bei 30 sec Belichtungszeit des 1,5 m A.R.L.-Gitterspektrographen. Das Analysenmaterial wird feinst pulverisiert und mit reinstem gefällten Silberpulver vermischt. Auf 3 Teile Silber wird als Bezugssubstanz 1 Teil Kaliumbromid beigemengt. Nach sorgfältiger Durchmischung wird das Pulvergemenge zu Pillen verpreßt, die in besonderen Haltern gefaßt werden und als obere und untere Elektrode einer Funkenstrecke dienen. Der Elektrodenabstand beträgt 0,5 mm. Im Spektrum treten bei diesem Anregungsverfahren die Linien von S, Br und Cl auf. (Die anderen Metalloide werden nicht behandelt.) Es wird die Eignung der drei Elemente als Bezugselement jeweils für die beiden anderen diskutiert, und die Eichkurven für quantitative Analysen werden mitgeteilt. Leider wird auf die Ursachen der hohen Fehlergrenze nicht eingegangen. Sie dürfte unter anderem in den unvermeidlichen Wechselwirkungseffekten mit den übrigen Analysenbestandteilen liegen. Im zeitlichen Intensitätsverlauf der Nichtmetallinien beobachtet man einen starken Abfall innerhalb der ersten 30 sec der Belichtung. Die Entladung brennt in Luft bei Atmosphärendruck. Einblasen von Helium bringt keine günstigeren Verhältnisse. — Die Arbeit liefert einen interessanten Beitrag zu dem wichtigen Problem der spektrochemischen Nichtmetallanalyse, läßt aber leider noch viele Einzelfragen auch experimenteller Art unbeantwortet. J. VAN CALKER

Ultrarotspektroskopie. *Zur Ultrarotanalyse fester Stoffe mittels Kaliumbromidfenstern* beschreiben D. N. INGEBRIGTSON und A. LEE SMITH[2] ein Verfahren zum unmittelbaren Einpressen des Kaliumbromid-Fensters in einen Metallrahmen, der dann direkt in den Meßstrahl des Ultrarotspektrometers eingesetzt werden kann. Die benutzte Preßform (Abbildung im Original) zeigt einen einfachen Aufbau und liefert Tabletten von etwa 5 cm² Oberfläche (4 mg Substanz und 1,2—1,5 g Kaliumbromid). Die Verff. benutzen Kaliumbromid aus zerbrochenen Küvettenfenstern oder Abfälle der Herstellung von Einkristallen, da feinkristallines Material Verunreinigungen und Wasser enthält, die schwer zu entfernen sind. Nach Untersuchungen der Preßdauer

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1815—1819 (1954). Humble Oil & Refining Co., Bayton, Tex. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1765—1768 (1954). Dow Corning Corp., Midland, Mich.

und des Preßdruckes ergibt sich, daß die Qualität der Fenster bis zu einem Preßdruck von 20,5 t (etwa 4,1 t/cm²) und einer Preßdauer von 20 min zunimmt und dann 98% der Durchlässigkeit eines polierten KBr-Fensters erreicht. Kürzer oder schwächer gepreßte Fenster zeigen vor allem im Gebiet bis 6 μ erheblich geringere Durchlässigkeit und laufen mit der Zeit trüb an. — Die Kornverteilung besitzt einen erheblichen Einfluß auf die Extinktion. Die Verff. berichten über gute Erfahrungen beim Mörsern der Probe mit dem KBr in Gegenwart von 1 ml eines leicht flüchtigen Lösungsmittels bis zu dessen Verdampfung. Am Beispiel von 3 Spektren von Phthalsäureanhydrid — in Nujol, in KBr und mit Acetonzusatz — wird der Einfluß der Verteilung gezeigt. Gewisse Vorsichtsmaßregeln sind jedoch erforderlich; einmal wegen der Abhängigkeit der Kristallstruktur und damit der Spektren vom Lösungsmittel und ferner wegen der Entfernung des Lösungsmittels. Hierzu ist leichte Erwärmung erforderlich. Die Verdampfung des Lösungsmittels kann außerdem die Temperatur der Probe unter den Taupunkt der Atmosphäre herabsetzen, so daß Wasser kondensieren kann. Aceton zeigt dabei ein ungünstigeres Verhalten als andere Lösungsmittel, wie z. B. Benzol, Äther u. a. — Trotz mancher auf diesem Wege erhaltenen sehr guten Spektren geben im allgemeinen die Verff. der Analyse von Festkörpern in Lösungen den Vorzug.

J. L. Hales und W. Kynaston[1] untersuchen die *Verwendbarkeit von Kaliumchlorid zur Herstellung von UR-durchlässigen Tabletten (Fenstern)*, wie sie nach der Methode von V. Schiedt[2] zur Ultrarotanalyse fester, feinkristalliner Körper benutzt werden. Das bislang verwendete Kaliumbromid verursacht bei der Reinigung, Trocknung und Mahlung einige Schwierigkeiten. Um diese zu umgehen, benutzen die Verff. Kaliumchlorid, das durch Fällung aus gesättigter wäßriger Lösung mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure hergestellt wird. Nach Abpressen und Trocknen bei 120° C wird das Kristallpulver etwa 6 Std auf 400—450° C erhitzt. Das so hergestellte KCl kann ohne weitere Mahlung benutzt werden und zeigt lediglich schwache Absorptionsbanden bei 2,9 und 6,05 μ (11 bzw. 3% Absorption bei 1 mm Schichtdicke), die von restlichem Wasser herrühren. Fällung aus organischen Lösungsmitteln bewährte sich wegen der schwierigen restlosen Entfernung nicht. Bei der Herstellung der Tabletten muß ein gegenüber KBr leicht erhöhter Druck angewendet werden (35 t/sq. in.). — Die Verff. benutzen Fenster von 1 mm Dicke und vermischen dazu etwa 100 mg KCl mit kleinen Mengen der festen Probe. Zur genauen Einwaage der Probe (0—4 mg) wird eine selbstgebaute Torsionswaage verwendet. Hierzu wurde am Zeiger eines Milliamperemeters ein leichter Waagebalken befestigt, der durch Gegengewichte ausgewuchtet wurde. Die Zeigerablenkung durch das Gewicht einer Probe wird durch einen regelbaren Gleichstrom kompensiert, ihre Stärke an einem zweiten Instrument abgelesen und an Hand einer Eichkurve in Gewicht umgerechnet. Die Beobachtung geschieht durch eine Lupen-Spiegelkombination. Der Fehler gegenüber Einwaagen auf einer Mikrowaage ist kleiner als 0,01 mg.

Die ultrarotanalytische Nachweisgrenze von Verunreinigungen fester Körper liegt bei der Lösungsanalyse bei etwa 1 Mol%. Nach Ch. C. Bard, T. J. Porro und H. L. Rees[3] lassen sich jedoch Spuren bis zu 0,01% quantitativ bestimmen, wenn man sie durch fraktionierte Kristallisation anreichert und das Konzentrat nach der Differentialmethode untersucht. Voraussetzungen für eine einfache Durchführung

[1] Analyst (London) **79**, 702—706 (1954). Chemical Res. Lab., Teddington, Middlesex (England).

[2] Z. Naturforsch. **7b**, 270 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 12—15 (1955). Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y.

des Verfahrens sind folgende. Hauptkomponente und Verunreinigung müssen im gewählten Lösungsmittel etwa gleiche Löslichkeit besitzen, die Löslichkeit der ersten muß mit der Temperatur zunehmen, und es darf nur wenig Material der Verunreinigung okkludiert werden. Außerdem müssen geeignete, nicht überlappende Absorptionsbanden vorliegen. — Das Verfahren wird am Beispiel der *Bestimmung von Brenzcatechin und Resorcin in Hydrochinon* beschrieben. Die Probe wird heiß in Acetonitril gelöst (12,5 g in 15 ml), die Lösung schnell mit Wasser gekühlt, filtriert und zweimal mit Acetonitril (2 × 2,5 ml) gewaschen. Das Filtrat, das etwa noch 1 g der Probe enthält, wird fast zur Trockne eingedampft, mit 0,5 ml Acetonitril aufgenommen und in gleicher Weise behandelt. Als Waschflüssigkeit wird kaltes, mit Hydrochinon gesättigtes Acetonitril benutzt (3 × 0,5 ml). Das Filtrat wird auf 2 ± 0,05 ml gebracht und in einer 0,1 mm UR-Zelle untersucht. (Baird-UR-Spektralphotometer.) Man kompensiert gegen eine gesättigte Lösung von Hydrochinon in Acetonitril, die in gleicher Weise behandelt wurde; für Brenzcatechin benutzt man die Absorptionsbande bei 7,85 μ, für Resorcin bei 10,4 μ. Als Meßwert wird die Differenz zwischen maximaler und minimaler Extinktion der Banden bestimmt, die bei Vertauschung beider Lösungen beobachtet werden. Die 100% Durchlässigkeitslinie wird auf 56% eingestellt. Beide Verunreinigungen überlappen einander etwas, daher werden die Absorptionskoeffizienten beider Komponenten für beide Wellenlängen aus Eichmessungen bestimmt und zur Berechnung des Analysenergebnisses benutzt. Im Rahmen der Standardabweichung der Koeffizienten ist das Beersche Gesetz von 0,05—0,15% erfüllt. Als untere Nachweisgrenze errechnet sich 0,01%; etwa 17% der vorhandenen Verunreinigungen an Brenzcatechin und Resorcin verbleiben bei der Umkristallisation im Rückstand. Die Zersetzung des Hydrochinons bei der Behandlung muß gegebenenfalls beachtet werden; dieser Fehler dürfte aber bei gleicher Behandlung von Analysen- und Vergleichsprobe kompensiert werden. Dasselbe gilt für den Angriff der Proben auf die Küvettenfenster.

Die Absorptionsspektroskopie im nahen Ultrarot bietet neben theoretischen Erkenntnissen eine Reihe von analytischen Anwendungsmöglichkeiten, die die Ergebnisse der Spektroskopie anderer Bereiche ergänzen. W. Kaye[1] untersucht die UR-Spektren einiger einfacher Substanzen im Gebiet 0,7—3,5 μ. Die Eichung des benutzten registrierenden Doppelstrahlspektrometers (Beckman DK, Quarzprisma, PbS-Photozelle) wurde mit Hg-Linien und Absorptionsbanden von Wasserdampf sowie Interferenzen an Glimmerblättchen vorgenommen. Die Auflösung betrug 0,003 μ, jedoch mit Ausnahme des Gebiets der Quarzabsorptionsbanden 2,9 und 3,1 μ. — Das Auftreten von Ober- und Kombinationsschwingungen der Grundfrequenzen ist an die Anharmonizität dieser Schwingungen geknüpft. Diese hängt von der Amplitude ab und ist daher für X-H-Valenzschwingungen am größten. Daneben bedingt die Höhe der X-H-Grundfrequenzen, daß die im nahen UR beobachteten Absorptionsbanden fast ausnahmslos Ober- oder Summenschwingungen von oder mit X-H-Valenzfrequenzen sind. Tetrachlorkohlenstoff ist infolgedessen im ganzen Gebiet bis zu 50 cm Schichtdicke durchlässig und als Lösungsmittel geeignet. Die Frequenz der Absorptionsbanden läßt sich aus den Grundfrequenzen unter Berücksichtigung der Anharmonizitätskonstanten mit guter Annäherung errechnen; jedoch können zahlreiche Faktoren die Bandenlage verschieben. Unter ihnen sind zu nennen: Wasserstoffbrücken, Aggregatzustand, Temperatur, Fermi-Resonanz gleichrassiger Schwingungen, Kopplung von Schwingungen. Aber eine gegenseitige Beeinflussung von Schwingungen wird nur beobachtet, wenn die beanspruchten Bindungen ein gemeinsames Atom besitzen oder durch Mehrfachbindungen

[1] Spectrochim. Acta **6**, 257—287 (1954) Tennessee Eastman Company, Kingsport, Tenn. (USA).

gekoppelt sind. Die Intensität der Absorptionsbanden nimmt für höhere Kombinationen rasch ab, so daß zur vollständigen Erfassung des Spektrums Messungen in mehreren Schichtdicken erforderlich sind (0,01—10,0 cm). Die Intensität der Banden kann ferner durch Resonanz stark verschoben werden; benachbarte CO-Gruppen z. B. reduzieren die Intensität von C-H-Schwingungen, ebenfalls ändert benachbartes Halogen die Intensität in nicht ganz übersichtlicher Weise. Zur Zuordnung der Banden hat man nach einer Analyse der Grundfrequenzen und der Bestimmung der Punktgruppe, die bereits häufig der Literatur entnommen werden können, die Symmetrie der Schwingungen zu ermitteln. Aus den Auswahlregeln erhält man dann die erlaubten, UR-aktiven Kombinationen. Die Anharmonizitätskonstanten der Kombinationsschwingungen lassen sich näherungsweise durch Extrapolation der für Obertöne ermittelten bestimmen. Unter Berücksichtigung von Bandenform und Intensität gelingt es bei einfachen Molekeln, im allgemeinen alle beobachteten Banden zuzuordnen. — So konnte der Verf. alle Banden im Spektrum von Bromoform und Chloroform zuordnen, die Annahme zweifacher bis fünffacher Kombinationen war erforderlich. Beide Substanzen zeigen sehr ähnliche Spektren. Verdünnung mit Lösungsmittel führt zu schwachen Verschiebungen einzelner Banden, eine in Bromoform neu auftretende starke Schwingungsbande bei 2,65 μ läßt auf chemische Veränderung bei der Verdünnung schließen. Die vollständige Zuordnung der Spektren von Methylenchlorid und -bromid sowie Benzol, Methanol und m-Toluidin bereitet jedoch wegen der wesentlich höheren Zahl der aktiven Grundschwingungen Schwierigkeiten. — Eine Zusammenstellung der in zahlreichen untersuchten Spektren beobachteten und zugeordneten Schwingungen nach dem Prinzip von Colthup zeigt, daß für CH-, OH- und NH-Verbindungen charakteristische Absorptionsgebiete für die einzelnen Schwingungsformen festgelegt werden können, so daß man ein Hilfsmittel für die Analyse in die Hand bekommt. Angaben über die molare Extinktion ergänzen die Tabelle. — Die Nachweisgrenzen der quantitativen Bestimmung im UR infolge des Rauschpegels des Instrumentes berechnet der Verf. aus dem bekannten Ansatz des Beerschen Gesetzes unter der Annahme, daß das Rauschen in erster Näherung unabhängig von der gemessenen Durchlässigkeit ist. Aus der Bestimmung des 2. Differentialquotienten der Konzentrationsabhängigkeit der Durchlässigkeit erhält man einen Ausdruck für die optimale Schichtdicke und für die minimale nachweisbare Konzentration, wenn das Rauschen z. B. 1% beträgt. Mit der beobachteten Extinktion für zahlreiche Substanzen errechnete sich die Nachweisgrenze für H_2O und Säuren in Kohlenwasserstoffen zu etwa 0,005%, für Wasser in Alkoholen oder Säuren jedoch zu etwa 0,04%. Eine umfangreiche Literaturzusammenstellung ergänzt die umfassende, übersichtliche Arbeit.

Nach Cl. Duval[1] ist die Ultrarotspektroskopie zum *Nachweis und zur Bestimmung zahlreicher anorganischer Anionen* sowie zu reaktionskinetischen Untersuchungen an sehr kleinen Mengen wäßriger Lösungen (0,01 ml) hervorragend geeignet. Anorganische Substanzen zeigen, soweit sie mit Wasser nicht reagieren, in wäßriger Lösung die gleichen Ultrarotspektren wie im wasserfreien festen Zustand. Während die üblichen Kationen im Frequenzbereich von 900—1500 cm^{-1} durchlässig sind, treten in den Spektren zahlreicher anorganischer Anionen im gleichen Bereich eine oder mehrere Valenzschwingungsbanden auf, die als empfindliches und spezifisches Nachweismittel besonders wertvoll sind, da nur wenige geeignete Farbreaktionen bekannt sind. Auf diese Weise wurden Lösungen mit nur wenigen μg folgender Anionen analysiert: $CO_3^{2-} + HCO_3^-$; $ClO_3^- + ClO_2^-$; $PO_4^{3-} + HPO_4^{2-} + H_2PO_4^-$; $BO_3^{3-} + BO_2^- + B_4O_7^{2-}$; $SO_4^{2-} + S_2O_7^{2-}$; $SO_4^{2-} + HSO_4^-$; $SO_3^{2-} + HSO_3^-$; $SO_3^{2-} + S_2O_3^{2-}$; $S_2O_6^{2-} + S_3O_6^{2-} + S_4O_6^{2-}$.

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **240**, 1646—1648 (1955).

Die Vorbereitung, Messung und Auswertung erfordert 17—20 min. Als Beispiel für reaktionskinetische Messungen führt der Verf. die Oxydation von Kaliumjodid mit Kaliumperoxydisulfat an. Dabei wird die Abnahme der $S_2O_8^{2-}$-Banden bei 1048 und 1269 cm^{-1} und die Zunahme der SO_4-Valenzschwingung bei 1103 cm^{-1} gemessen. — Die Methode gestattet es, kleine Mengen von Blut, Wein, Milch, chromatographischen Eluaten usw. in einfacher Weise zu untersuchen. Man verwendet dazu Küvetten aus Thalliumbromid-jodid, die bis mindestens 40 μ durchlässig und gegen Wasser und viele andere anorganische Substanzen beständig sind.

Für quantitative Untersuchungen im UR ist im allgemeinen die Kenntnis der Schichtdicke der Proben unerläßlich. In den Fällen, in denen die Schichtdicke nicht reproduzierbar hergestellt oder gemessen werden kann, läßt sich eine Eichung unter Benutzung eines inneren Standards durchführen. — L. E. Kuentzel[1] beschreibt die *Verwendung von Calciumcarbonat zur Herstellung von Eichkurven für Gemische von Natriumtoluolsulfonat mit Alkylbenzolsulfonat.* Calciumcarbonat ist gegenüber sehr vielen Lösungsmitteln und Substanzen inert und kann leicht in einer Kornfeinheit unter 1 μ gewonnen werden. Drei intensive scharfe Absorptionsbanden im mittleren UR und gute Durchlässigkeit in den Intervallen lassen es insbesondere in den Fällen geeignet erscheinen, in denen keine geeigneten Lösungsmittel für feste oder wachsähnliche Produkte zur Verfügung stehen und diese daher in Mineralöldispersionen gemessen werden müssen. Als Meßwert für die Eichung wird das Verhältnis der Extinktionen einer Schlüsselbande zur Extinktion einer Bande des Calciumcarbonats benutzt und gegen die Konzentration aufgetragen. Im vorliegenden Beispiel wurden lineare Eichkurven im Konzentrationsbereich 40—60% jeder Komponente erhalten bei 1% mittlerer Abweichung. Ferner wurde der Einfluß der Verteilung auf die Meßwerte untersucht. Calciumcarbonat lag in genügend feiner Verteilung vor, das wachsartige Alkylbenzolsulfonat wurde in ausreichend kleiner Teilchengröße in der Weise erhalten, daß es in Äther gelöst und dieser beim Verreiben mit Mineralöl verdampft wurde. Die Extinktion des Natrium-Toluolsulfonats erreicht nach zweistündiger Zerkleinerung ihren Endwert, doch können schon nach 30 min reproduzierbare Werte erhalten werden. — Zur Analyse wurden 1,0 g Substanzprobe mit 0,01 g Calciumcarbonat (p. a.) und 5 ml Äther in einem Mörser aufgeschlämmt und unter Zugabe von 10 ml Mineralöl verrieben. Die Probe wurde in etwa 30 μ-Schichtdicke in einem einfachen UR-Spektrometer untersucht und das Extinktionsverhältnis der Schlüsselbanden zur Bande des Calciumcarbonats bei 11,4 μ zur Analyse benutzt. H. Specker

Die Anwendung der Absorptionsspektroskopie bei makromolekularen Substanzen diskutieren E. Treiber, W. Berndt und H. Toplak[2]. Wie bei niedermolekularen Verbindungen sind analytische Bestimmungen und Konstitutionsermittlung mit Hilfe des Absorptionsspektrums möglich. Für die Lösung photochemischer, reaktionskinetischer und anderer spezieller Fragestellungen bieten sich Beispiele. Die Verff. untersuchen an synthetischen Hochpolymeren und entsprechenden Modellsubstanzen die gegenseitige Beeinflussung chromophorer Kettenglieder und vergleichen das Absorptionsspektrum des Makromoleküls mit dem des Grundmoleküls. Bei nicht zu extrem isolierten Chromophoren ist gegebenenfalls schon mit schwachen Koppelungseffekten zu rechnen, auch wenn die Gruppen nicht unmittelbar benachbart oder konjugiert sind. Mit dem Grundmolekül übereinstimmende Spektren zeigen Celluloseester, Polyphosphornitrildichlorid, Perlon und Nylon; verschiedene Spektren zeigen Polyvinylpyridin, Polystyrol, Terylen,

[1] Analyt. Chemistry **27**, 301 (1955). Chemicals Corp., Wyandotte, Mich. (USA).
[2] Angew. Chem. **67**, 69—75 (1955). Univ. Graz.

Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid. Die notwendige Reinigung der Substanzen bis zur optischen Konstanz gelingt beim Polyacrylonitril und bei den Modellkörpern Glutarsäuredinitril und Malonsäuredinitril nicht. Die im Polyacrylonitril enthaltenen (einkondensierten) Fremdgruppen treten sehr markant im Spektrum hervor. Die Natur dieser Fremdgruppen ist noch unbekannt. In anderen Fällen (z. B. verschieden geschädigten Cellulosen) können Fremdgruppen im UV nicht nachgewiesen werden. — Bei der Auswertung der an makromolekularen Substanzen gemessenen Absorptionsspektren muß nach der Formel von RAYLEIGH u. DEBYE die durch die TYNDALL-Streuung hervorgerufene Scheinabsorption eliminiert werden. Die Verff. diskutieren folgende Fehlerquellen. Der Einfluß der anomalen Dispersion ist nicht leicht abschätzbar. Die Feldwirkung der Umgebung ist zu beachten. Bei lichtelektrischen Messungen muß der Abstand Präparat-Photozelle berücksichtigt werden. Ist die Teilchendimension größer als $^1/_{20}$—$^1/_{10}$ der Lichtwellenlänge, so ändert sich die Wellenlängenabhängigkeit der Scheinabsorption. Die Verff. geben eine graphische Methode zur TYNDALL-Korrektur an. Ist die Eigenabsorption mehrere Zehnerpotenzen größer als die Scheinabsorption, so kann die Korrektur vernachlässigt werden. Ist sie kleiner als die Scheinabsorption, so kann eine zuverlässige Korrektur nicht mehr durchgeführt werden. Am Beispiel der Verzerrung einer GAUSSschen Glockenkurve durch überlagerte TYNDALL-Absorption wird gezeigt, daß die Selektivabsorption nicht mehr einwandfrei erkannt werden kann, wenn ihre Größe nur $^1/_{10}$ der Scheinabsorption beträgt. H. SPECKER

Über Fortschritte in der Fluorescenzmikroskopie berichtet J. KING[1] zusammenfassend. Aluminiumspiegel gestatten es, das ultraviolette Licht ohne merkliche Verluste stark zu konzentrieren, im LEBERKÜHN-Spiegel und in den Illuminatoren von CHAPMAN, ALLDRIDGE und BECK. Am besten bewähren sich als Lichtquellen Quecksilberhöchstdrucklampen. Reflektierende Objektive nach BECK mit Aluminiumspiegeln schaffen weiter eine bessere Lichtausbeute. Störendes Licht anderer Wellenlängen wird mit passenden Filtern beseitigt, von welchen eine Anzahl im Handel erhältlicher und auch selbstzubereitender aufgeführt werden. Zuletzt werden folgende neueren Anwendungen der Fluorescenzmikroskopie besprochen: Sichtbarmachung von Aneurin (Vitamin B_1) im Mehl als Thiochrom, Herstellung fluorescierender Eiweißverbindungen mit Hilfe von Fluoresceinisocyanat. Auf diese Weise können Ortsbestimmungen von Antikörpern in Gewebzellen gemacht werden und Präcipitate von Antikörpern erhalten und angereichert werden. J. EISENBRAND

Ein vereinfachtes Verfahren zur Berechnung des Anwachsens radioaktiver Folgeprodukte beschreiben H. W. KIRBY und D. A. KREMER[2]. Die in der gewöhnlich für diesen Fall benutzten BATEMANschen Gleichung

$$\frac{N_n(t)}{N_1(o)} = \sum_{i=1}^{n} C_i e^{-\lambda_i t} \tag{1}$$

auftretenden Koeffizienten C_i werden gewöhnlich nach der Gleichung:

$$C_i = \frac{\lambda_i \prod_{j=1}^{n-1} \lambda_j}{\prod_{j=1}^{n} (\lambda_j - \lambda_i)}; \tag{2}$$

mit $j \neq i$; $i = 2, 3, \ldots . n - 1$ dargestellt. Die Gl. (2) ist für große n nur mühsam auszuwerten. Es gelingt jedoch, durch eine einfache Transformation die in Gl. (2)

[1] Research (London) 8, 191—199 (1955). Government Laboratory, London.

[2] Analyt. Chemistry 27, 298—299 (1955). Mound Laboratory, Monsanto Chemical Co. Miamisburg, Ohio (USA).

auftretenden Zerfallskonstanten λ_1 und λ_2 durch die Halbwertszeiten zu ersetzen. Man erhält dann die Gl. (3) [bzw. (3a) und (3b)],

$$C_i = \left(\frac{T_n}{T_1}\right)\left(\frac{-T_1}{T_1-T_i}\right)\left(\frac{T_i}{T_i-T_n}\right)\prod_{j=2}^{n-1}\left(\frac{T_i}{T_i-T_j}\right) \tag{3}$$

$$(j \neq i,\ i = 2, 3\ \ldots\ n-1)$$

$$C_1 = \left(\frac{T_n}{T_1}\right)\left(\frac{T_1}{T_1-T_n}\right)\prod_{j=2}^{n-1}\left(\frac{T_1}{T_1-T_j}\right) \tag{3a}$$

$$C_n = \left(\frac{T_n}{T_1}\right)\left(\frac{-T_1}{T_1-T_n}\right)\prod_{j=2}^{n-1}\left(\frac{T_n}{T_n-T_j}\right) \tag{3b}$$

Die in der Gl. (3) unter dem Produktzeichen stehende Funktion $\frac{T_i}{T_i-T_j}$ hat die Eigenschaft, entweder nur wenig von 1 oder nur wenig von Null verschieden zu sein, so daß sich die C_i rasch abschätzen lassen, da das Produkt $\prod_{j=2}^{n-1}\left(\frac{T_i-T_j}{T_i}\right) \approx 0$ oder 1 gesetzt werden kann. Für den Spezialfall, daß das n-te Zerfallsprodukt stabil ist ($T_n = \infty$) wird $T_n \gg 1$ gesetzt und Gl. (3) in der Form

$$C_i = \left(\frac{T_i}{T_1}\right)\left(\frac{T_1}{T_1-T_i}\right)\prod_{j=2}^{n-1}\left(\frac{T_i}{T_i-T_j}\right); \tag{4}$$

$$i = 2, 3, \ldots\ n-1$$

geschrieben. Dann werden (3a) und (3b) zu

$$C_1 = -\prod_{j=2}^{n-1}\left(\frac{T_1}{T_1-T_j}\right);\ C_n = 1.$$

Das Verfahren wird an Hand der *Th*-Zerfallsreihe als numerischem Beispiel demonstriert. F. Weigel

Die Beziehungen zwischen Voltammetrie, Potentiometrie und Amperometrie hat I. M. Kolthoff[1] systematisch vergleichend am Verlauf von Stromspannungskurven diskutiert und dabei insbesondere die Bedingungen hervorgehoben, unter denen die einzelnen Methoden mit größtem Vorteil angewendet werden können. Auf die außerordentlich eingehende Erörterung kann hier jedoch nur hingewiesen werden. Sie möge durch die Aufzählung der behandelten Beispiele angedeutet sein: Potentiometrie ohne Stromfluß (bei $i = 0$) an resistenten und an angreifbaren Elektroden (Wolframelektrode), Potentiometrie bei konstantem Strom mit einer bzw. zwei identischen Indicatorelektroden, und zwar bei Reduktion von Metall-Ionen ohne chemische Reaktion des Titranden, bei reversiblen Systemen mit löslichen Reaktionsprodukten oder mit einem irreversibel reagierenden Partner, dann die Amperometrie mit einer bzw. zwei identischen Indicatorelektroden. — Insbesondere die Amperometrie an einer Indicatorelektrode erweist sich als einfacher, genauer, schneller und empfindlicher als die Potentiometrie, vor allem wenn stark verdünnte Lösungen unter 10^{-4} m analysiert werden sollen. In stark irreversiblen Systemen ist sie auch der Amperometrie an zwei Indicatorelektroden vorzuziehen. K. Cruse

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1685—1691 (1954). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

Polarographie. *Zum Problem der Gültigkeit der* Ilcovič-*Gleichung* haben J. Sancho, A. Rodríguez und A. Serna[1] neben einer übersichtlichen Darstellung der bisher unternommenen Versuche zur Deutung der zu beobachtenden Abweichungen von i — t-Kurven eines Quecksilbertropfens gezeigt, daß die vielfach beschriebene Abhängigkeit des Stromflusses von $t^{1/2}$ zu Beginn und von $t^{1/6}$ am Ende des Tropfenwachstums sich mathematisch richtig wiedergeben läßt, wenn davon ausgegangen wird, daß der Tropfen zur Zeit $t = 0$ eigentlich eine ebene Kreisfläche mit dem Radius a der Tropfcapillare ist, und daß der Tropfen erst auf dieser Ebene als Segment der Höhe h wächst. Man erhält dann

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 c}{\partial h^2} + \frac{2h}{a^2+h^2}\cdot\frac{\partial c}{\partial h}\right],$$

eine Beziehung, die an Aufnahmen der i — t-Kurven mittels Elektrokardiograph und durch oscillographische Aufnahmen bestätigt gefunden wird.

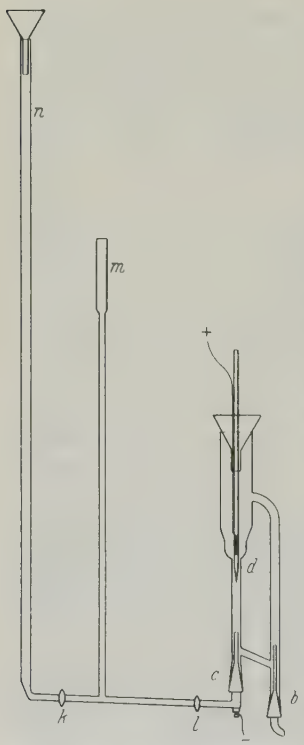


Abb. 1. Elektrode mit Elektrolysengefäß und Füllvorrichtung nach Kahle und Reif

S. E. S. el Wakkad, S. E. Khalafalla und A. M. S. el Din[2] haben festgestellt, daß auch *feste Elektroden zur polarographischen Analyse verwendbar* sind, wenn nur die Zeit des Abbaus der Diffusionsschicht berücksichtigt wird. An 0,5—$2 \cdot 10^{-3}$ n Silbernitratlösungen in 0,1 n Natriumnitratlösung als Leitsalz und unter Sauerstoffabschluß mittels Stickstoff wird gezeigt, daß nach einer Elektrolyse während 3 sec bei 0 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode die 19—20fache Zeit abgewartet werden muß, bevor bei dann erneut einsetzender Elektrolyse der gleiche Diffusionsstrom beobachtet werden kann. Dauer der Elektrolyse (t_1) und zur Wiederherstellung der Anfangsbedingungen benötigte Zeit (t_2) stehen auch nach der Theorie in der Beziehung $t_2 = 19{,}24\, t_1$. Wird daher intermittierend und mit Berücksichtigung dieses Zusammenhangs polarographiert und außerdem um den Grundstrom korrigiert, dann ist auch der an einer festen Platinelektrode von 0,18 cm² Oberfläche beobachtete Diffusionsstrom im angegebenen Konzentrationsbereich der Konzentration streng linear proportional. Die Versuche sind von besonderem Wert für die anodische Polarographie, die dann an Platinelektroden bis zu + 1,2 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode ausgedehnt werden kann.

G. Kahle und E. Reif[3] haben eine *umströmte, stationäre Quecksilberelektrode* beschrieben, die vor allem zum mikropolarographischen Nachweis von Spurenelementen in Blutproben von nur 1—2 ml nach der früher von den gleichen Verff. beschriebenen Methode[4] dienen soll. Wie aus der Abb. 1 ersichtlich ist, wird Quecksilber aus dem Vorrat n durch k eingelassen und durch die Probelösung aus m über l bis in die Kathodendüse c geschwemmt, so daß eine in m

[1] An. Real Soc. españ. Física Qíum., Ser. B, **50**, 913—920 (1954). Univ. Murcia.
[2] J. chem. Soc. (London) **1954**, 4276—4280. Univ. Cairo (Ägypten).
[3] Biochem. Z. **326**, 305—310 (1955). Rudolf-Virchow Krankenhaus Berlin.
[4] Kahle, G., u. E. Reif: Biochem Z. **325**, 380 (1954); vgl. diese Z. **145**, 390 (1955).

genau abgemessene Menge der Probelösung von 5—12 ml durch das Quecksilber in den Elektrolysierraum gedrückt wird. Dort wird die Lösung dauernd durch Stickstoff (60—100 ml/min) aus der Düse *b* in Umlauf gehalten, wobei die Umlaufgeschwindigkeit durch Einsenken oder Heben des Glasstabes *d*, der gleichzeitig die Silberdrahtanode enthält, zwischen 1 und 6 cm/sec reguliert werden kann. Die Kathode (0,005—0,01 ml Hg) hat eine wirksame Oberfläche von 14 –23 mm² und zeigt daher relativ hohe Diffusionsströme an. Sie wird nach jedem Versuch erneuert oder durch Kurzschluß regeneriert. Auch bei Ausnutzung der Empfindlichkeit ist die Störanfälligkeit der Elektrode nur gering. K. Cruse

L. Jenšovský[1] untersucht die *Eignung verschiedener Vergleichselektroden in der Polarographie* und kommt zu folgenden Ergebnissen. Die Kalomel- oder Quecksilber(I)-sulfatelektrode ist nicht ersetzbar, wenn die Bestimmung der Halbstufenpotentiale gefordert wird. Bei vielen polarographischen Arbeiten ist das aber nicht nötig, so daß das Polarographiergefäß vereinfacht werden kann. — Als Vergleichselektroden ungeeignet sind Carborundum und Tellur. Sie ergeben unreine und langgezogene Stufen. — *Wolfram und Molybdän.* Das Potential ist abhängig vom p_H-Wert und gut reproduzierbar; der Potentialbereich ist enger als der der Kalomelelektrode. — Die Potentiale von *Antimon und Wismut* sind in alkalischem Medium so stark negativ, daß sie auch bei anodisch-kathodischer Schaltung das Gebiet der anodischen Stufen ausschließen. Ihre gut reproduzierbaren Potentiale sind p_H-abhängig. — Die *Pyrolusitelektrode* hat ein p_H-unabhängiges Potential, das aber von der Art der Herstellung abhängig ist. Ihre Nachteile sind die schwere Herstellbarkeit, ihre Sprödigkeit und (bei kleineren) der große Widerstand. — Sehr geeignet ist die *Graphitelektrode*, die leicht zu beschaffen ist (Achesongraphit, auch Bleistiftminen). Sie hat denselben Potentialbereich wie die Kalomelelektrode und einen sehr kleinen Widerstand. Ihr Nachteil ist die schwere Reproduzierbarkeit der Potentiale, die von der Graphitart, der Beschaffenheit der Oberfläche und vom p_H-Wert abhängt. Wird unter gleichen Umständen gearbeitet, fallen diese Nachteile weg. — Die *Höhe der Stufen* ist bei allen diesen Elektroden gleich. Verschiedene Beispiele zeigen die Verwendbarkeit der Elektroden zu *polarographischen Messungen.* Für *amperometrische Titrationen* gestaltet sich die Anwendung besonders einfach. H. Kurtenacker

J. Davis, A. J. Easton und J. Freezer[2] haben die zur *Bestimmung von Metall-Ionen mit Diäthyldithiocarbaminat* bei der Colorimetrie erforderliche Extraktion des Komplexes *durch eine polarographische Methode* umgangen, die auf der Analyse des im Überschuß verwendeten Carbaminats beruht. — *Arbeitsvorschrift.* 25 ml Grundlösung, 20 g KCl, 100 g Ammoniumacetat und 240 ml Ammoniaklösung (1 + 4) im Liter enthaltend (p_H 9,3—9,6), werden mit 10 ml Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung (0,01%ig) versetzt. Nach Zugabe der Probelösung, deren Metall-Ionengehalt entsprechend bemessen sein muß, wird bei — 1,1 V beginnend gegen die Quecksilberbodenanode polarographiert. Die Abnahme der Stufenhöhe bei — 1,55 V wird mit Blind- und Eichproben verglichen.

C. Calzolari und A. Donda[3] berichten über die *polarographische Bestimmung von 2,3-Dimercaptopropanol* und über dessen Verwendung in der Amperometrie. Es zeigt in Pufferlösung mit 10% Isopropanol und 1% Gelatine in alkalischer

[1] Chem. Listy **48**, 1690—1693 (1954) [Tschechisch]. Inst. Arbeitshyg., Berufskh., Prag.

[2] Chem. and Ind. **1955**, 241—242. Ever Ready Co., Ltd., London.

[3] Trieste **1954**, Nr. 3, 16 S. [Ist. di Chim.]. Univ. degli Studi di Trieste, Facoltà di science. Istituto di Chimica.

Lösung eine Reduktionsstufe, der zwar eine sehr kleine zweite vorgelagert ist, die aber analytisch nicht stört. (In saurer Lösung treten zwei Stufen auf, die analytisch weniger gut verwendbar sind.) Wird in BRITTON-ROBINSON-Pufferlösung von p_H 9,6 und mit $m^{2/3}t^{1/6} = 2{,}845$ polarographiert, so kann an der im Bereich 10^{-3} bis 10^{-4} m Lösung konzentrationsproportionalen Stufenhöhe bei $E_{1/2} = -0{,}776$ gegen die gesättigte Kalomelelektrode mit üblicher Genauigkeit analysiert werden.

Einfacher ist die *amperometrische Bestimmung* bei — 0,1 Volt in 10^{-3} bis 10^{-4} m Lösung durch Titration mit 10^{-2} m Cd-Lösung in 0,2 m Natriumacetatlösung mit 10% Isopropanol und 1% Gelatine (p_H 7,5), wenn hinreichend langsam und mit kleinen Zugaben titriert wird. — Vorzüglich lassen sich umgekehrt *Cadmium und Kupfer* (10^{-2} bis 10^{-4} m) in dieser Weise mit $5 \cdot 10^{-2}$ bis $4 \cdot 10^{-4}$ m Dimercaptopropanollösung bestimmen, wenn nach jeder Zugabe und insbesondere in der Nähe des Äquivalenzpunktes 10—12 min bis zur Einstellung des Fällungsgleichgewichts abgewartet werden. K. CRUSE

Coulometrische Bestimmungen. G. W. EVERETT und C. REILLEY[1] stellten Versuche an über die *Anwendbarkeit der photometrischen Endpunktsbestimmung bei coulometrischen Titrationen.* Als Beispiel wird die *Arsenbestimmung mit elektrolytisch erzeugtem Jod* angeführt[2]. Die Extinktion bleibt bis zum Äquivalenzpunkt null, dann steigt sie infolge des Verbleibens von freiem Jod in der Lösung rasch an. Im Zeit-Extinktion-Diagramm bilden die vor und nach dem Äquivalenzpunkt ausgeführten Messungen zwei Gerade, deren Schnittpunkt dem Titrationsende entspricht. Man kann Makromengen von Arsen auf 0,2% genau oder besser bestimmen, 50—100 μg As lassen sich mit einem mittleren Fehler von 0,5%, 10—50 μg As mit 2,1% Fehler bestimmen. Bei kleineren Mengen steigt der Fehler rasch an. Die Titrationszelle ist eine durchsichtige Plastikzelle, die in das Beckman-Spektrophotometer eingebaut werden kann. Die Zelle enthält eine Platinblechelektrode 1×2 cm als Generatorelektrode, einen Glasrührer und die Kathode, die aus einer Platinspirale besteht. Sie taucht in ein unten mit einer Glasfritte abgeschlossenes Glasrohr, das mit gesättigter Natriumsulfatlösung gefüllt ist. Dadurch wird die Reduktion von Anionenprodukten an der Kathode verhindert. Ein auf 0,05% konstanter Strom wird aus fünf 45 Volt-Batterien durch die Lösung gesandt, die Zeit wird mit einer elektrischen Uhr gemessen. Die Ablesungen am Spektrophotometer erfolgen bei 342 mμ. Man füllt 5 ml 0,3 n Kaliumjodidlösung, 10 ml 0,5 n $NaHCO_3$-Lösung und ein wenig Arsenitlösung in die Zelle und macht eine Reihe von Ablesungen, bis die Extinktion sich rasch ändert. Diese Bestimmung dient als Leerwert. Dann setzt man die zu untersuchende Arsenitlösung zu und führt die eigentliche Bestimmung aus. H. KURTENACKER

Eine coulometrische Bestimmungsmethode mit konstanter Stromstärke in nicht bewegter Lösung und eine dafür geeignete Apparatur beschreiben L. GIERST und P. MECHELYNCK[3]. Gemessen wird dabei die Zeit, die notwendig ist, um die gesamte Menge zu oxydieren oder zu reduzieren. Die Analysen können meist in weniger als 1 min und mit großer Genauigkeit ($< 0{,}5\%$) durchgeführt werden. Wird z. B. eine Lösung, die an $[Fe(CN)_6]^{3-}$ $5 \cdot 10^{-3}$ m, an KCl 1 m und an $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 10^{-3} m ist, an Platinelektroden elektrolysiert, so tritt, wenn das gesamte Cyanoferrat(III) zu Cyanoferrat(II) reduziert ist, ein scharfer Knick in der Zeit-Spannung-Kurve auf. In ähnlicher Weise können mit Platinelektroden die Ionen Fe^{2+}, Fe^{3+}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$,

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1750—1753 (1954). Univ. Chapel Hill, North Carolina. (USA).

[2] Vgl. dazu diese Z. **132**, 134 (1951); **134**, 38 (1951/52); **143**, 282 (1953).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 79—91 (1955). Freie Univ. Brüssel (Belgien).

Ag^+ und MnO_4^- bestimmt werden, wenn ihre Konzentration höher als $5 \cdot 10^{-4}$ n ist. Mit einer Quecksilberelektrode können im Prinzip alle Ionen ermittelt werden, die auch polarographisch erfaßt werden können, mit Ausnahme solcher, die Hg spontan oxydieren. G. Denk

Die optimalen Bedingungen zur coulometrischen Erzeugung von Permanganat Ionen haben P. S. Tutundžić und S. Mladenović[1] in einer systematischen Untersuchung der Anodenpotentiale von Platin in schwefelsauren, wäßrigen Lösungen von Mangansulfat ermittelt. Übereinstimmend mit theoretischen Überlegungen wird experimentell festgestellt, daß sich dank der größeren Sauerstoffüberspannung sowie der unterschiedlichen Abhängigkeit der Bildung von Sauerstoff, Mangandioxyd und Permanganat vom p_H-Wert ganz bestimmte Bedingungen angeben lassen, unter denen quantitativ nur Permanganat gebildet wird. Es sind dies: Arbeiten in wäßriger 3,0 n, am besten 3,6 n Schwefelsäure bei einem Gehalt von 0,45 bis 0,020 m an Mangansulfat und bei einem Anodenpotential zwischen + 1,13 und + 1,62 V, bei einem Elektrolysestrom von etwa 9 mA. Kleinere Mangansulfatkonzentrationen (0,01 m) führen zu unvollkommenen Stromausbeuten an Permanganat, bei niederen Anodenpotentialen setzt Mangandioxydbildung, bei höheren Sauerstoffabscheidung ein.

P. S. Tutundžić und S. Mladenović[2] zeigen auch, wie auf Grund dieser Versuche *Oxalat-, Eisen(II)- und Arsenit-Ionen coulometrisch* mit elektrolytisch erzeugten *Permanganat-Ionen* titriert werden können. Insbesondere die Eisenbestimmung verläuft sehr zuverlässig, wenn 1 bis 8 mg Ionen mit 7—20 mA bei Stromdichten von 1,2—3,4 mA/cm², also mit 3 bis 15 Coulombs in 5—20 min in einer Grundlösung titriert werden, die mindestens 3,6 n, aber nicht über 8 n an Schwefelsäure und 0,45—0,025 m an Mangansulfat ist (Anodenpotential 1,45—1,62 V). Der durch Elektrolytbrücke oder Glasfrittenmembran getrennte Katholyt besteht dabei aus 5%iger Schwefelsäure mit etwa 5% Kaliumsulfat (das auch fehlen kann). Der Äquivalenzpunkt wird an dem sehr ausgeprägten Farbumschlag von etwa 1 ml Ferroinlösung (4 ml 0,025 m o-Phenanthrolin-Ferrosulfat + 4 ml 0,1 n Mohrsches Salz + 30 ml Wasser) von Rot nach Graublau festgestellt. — Sowohl bei der Oxalat- als auch erst recht bei der Arsenitbestimmung macht sich nachteilig bemerkbar, daß die Reaktion des Permanganats mit Ferroin schneller erfolgt als mit den zu bestimmenden Ionen. Hier muß zunächst bis zur deutlichen Rotfärbung übertitriert werden, der Überschuß wird dann mit einer möglichst richtig abgemessenen Menge Ferroinlösung fortgenommen und endgültig auf den Indicatorfarbumschlag zu Ende titriert. Bei der Auswertung muß dann der an einer Blindprobe festgestellte Permanganatverbrauch durch Ferroin berücksichtigt werden. — In Testanalysen wurden als Fehlergrenzen beobachtet: Bei Oxalatbestimmungen in $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ m Lösung + 0,93 bis — 0,85%, bei Eisentitrationen ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$ bis $6{,}7 \cdot 10^{-4}$ m) + 1,11 bis — 0,47% und bei Arsenit-Ion (2,3 bis $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ m) + 0,62 bis — 0,87%.

J. S. Parsons und W. Seaman[3] verwenden zur *Titration von Farbstoffen (Orange II, Tartrazin, p-Aminoazobenzol, Amaranth und Methylviolett)* mit Titan(III)-chloridlösung die coulometrische Erzeugung des Titriermittels aus Titan(IV)-chlorid in der von J. N. Pitts, D. D. de Ford, T. W. Martin und E. A.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 382—389 (1955). Univ. Belgrad, Jugoslavien.
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 390—399 (1955).
[3] Analyt. Chemistry **27**, 210—212 (1955). Amer. Cyanamid Co., Bound Brook, N. J. (USA).

Schmall[1] beschriebenen Zelle, wobei die Platinkathode durch Quecksilber (1 cm^2) mit seiner hohen Wasserstoffüberspannung ersetzt und bei einer Durchflußgeschwindigkeit einer 0,36 m Titan(IV)-chloridlösung von 8—9 ml/min und bei Elektrolyse mit 260 mA im Durchschnitt eine Stromausbeute von 99,8 ± 0,15% sichergestellt ist. Zur Titration werden 5 g Natriumhydrogentartrat-Monohydrat in 50 ml Wasser gelöst, es wird zum Sieden erhitzt und mit Kohlendioxyd der Sauerstoff vertrieben. Mit wenig entwickeltem Ti^{III} werden etwa noch vorhandene reduzierbare Verunreinigungen beseitigt, indem 3 min gekocht wird. Mit 0,025 m Amaranthlösung wird dann zurücktitriert. Nach Zugabe der Probe, z. B. 25 ml 0,2%iger Orange II-lösung, wird unter fortdauerndem Kohlendioxydstrom zum Sieden erhitzt und kurz unterhalb des Siedepunkts bis zum Verschwinden der Färbung titriert, was bei 260 mA etwa 190 sec in Anspruch nimmt. Bei Titration von p-Aminoazobenzol (in 35%igem Alkohol), Tartrazin und Methylviolett (beide mit auf das dreifache erhöhtem Tartratgehalt der Lösung) muß zunächst übertitriert und dann mit eingestellter Amaranthlösung zurücktitriert werden. Die Titan(IV)-chloridlösung wird jeweils durch Verdünnen aus einer 3,6 m Stammlösung gewonnen, die ohne zu hydrolysieren 6 Monate haltbar ist. Zweckmäßig ist die Verwendung stets erneuerter Quecksilberoberflächen. — Die Ergebnisse stimmen gut mit denjenigen konventioneller Methoden überein. Sie haben den Vorzug, daß sie von einer sorgfältigen Standardisierung einer Titan(III)-chloridlösung unabhängig sind. K. Cruse

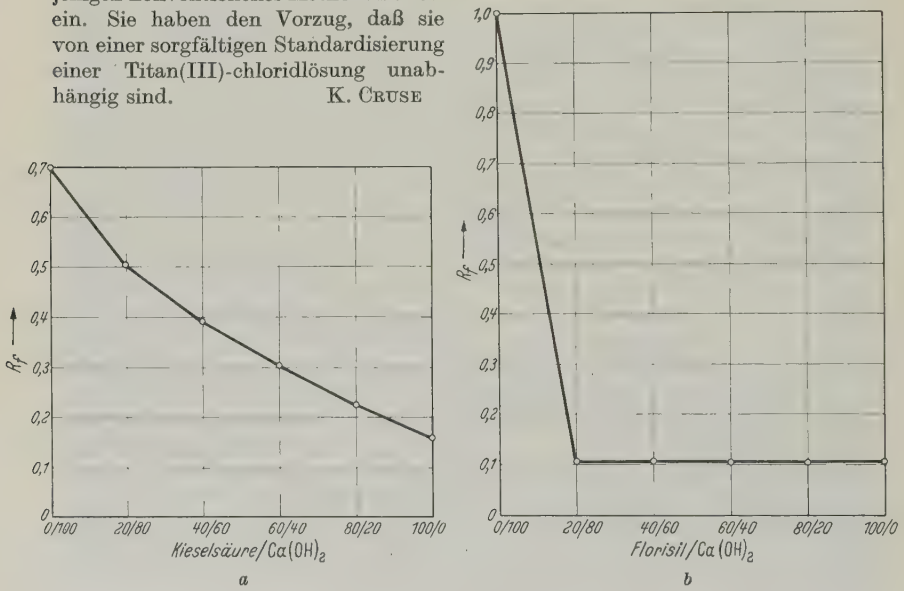


Abb. 1. Adsorption a) von n-Amylalkohol, b) von Methylamylketon an Mischadsorbentien nach Carlton und Bradbury

Säulenchromatographie. *Den Einfluß gemischter Adsorbentien auf die R_f-Werte organischer Verbindungen in der Säulenchromatographie* untersuchen J. K. Carlton und W. C. Bradbury[2]. In ausgedehnten Serienmessungen werden als Adsorptiv

[1] Analyt. Chemistry **26**, 628 (1954); vgl. diese Z. **145**, 276 (1955).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 67—70 (1955). Univ. Fayetteville, Ark. (USA).

Methylamylketon, Dimethylanilin, Phenol, Benzaldehyd, n-Amylalkohol, Methyl-p-tolylketon, Butyraldehyd, Nitrobenzol und n-Decylamin auf 16 verschiedenen Adsorbenspaaren — diese jeweils wieder in 6 Mischungsverhältnissen (0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 0/100 Gew.-%) — gleichartig mit Benzol entwickelt. Die durch ausgewählte Strichreaktionen ermittelten R_f-Werte sind im Original ausführlich tabelliert. Sie zeigen, daß sich die Komponenten solcher Adsorbenspaare entweder gewissermaßen in die Adsorption teilen, was einen fast linearen Übergang des einen R_f-Wertes in den anderen zur Folge hat. Oder es tritt praktisch nur einer der R_f-Werte dominierend in Erscheinung, während das zweite Adsorbens ohne R_f-Einfluß als reines Verdünnungsmittel wirkt. Das typische Verhalten beider Gruppen an Hand der Beispiele Kieselsäure-$Ca(OH)_2$ (n-Amylalkohol als Adsorptiv) und Florisil-$Ca(OH)_2$ (Adsorptiv Methyl-Amylketon) ist in den Diagrammen Abb. 1a u. b veranschaulicht.

R. Klockmann

Eine Aktivkohle-Chromatographiersäule mit stufenweise abnehmendem Gehalt an Stearinsäure (ST) stellt J. Porath[1] nach folgendem Verfahren her. Eine Mischung von 25 g Aktivkohle „Merck" und 75 g Celite wird in 300 ml Äthanol unter Rühren auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und die Lösung einer gewogenen Menge ST in 250 ml heißem Äthanol unter ständigem Rühren langsam zugegeben. Nach Abdampfen des Äthanols bis auf ein Volumen von 300 ml läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und saugt daraufhin die äthanolische Lösung ab. Der Filterrückstand wird 3mal mit je 200 ml 50%igem n-Propanol und schließlich mit 1 Liter dest. Wasser in kleinen Anteilen gewaschen. Nach Abzug der beim Abdampfen des Alkohols aus den Filtraten zurückbleibenden ST-Menge vom Gewicht der eingesetzten ST läßt sich der Gehalt der Kohle-Celitemischung an dieser berechnen. Er betrug maximal 30% des Gesamtgewichtes. Nach dieser Methode werden Kohle-Celitemischungen mit 0,1, 0,3, 1, 3, 10 und 25% ST-Gehalt hergestellt und, mit der geringsten Konzentration beginnend, von jeder Fraktion je 1570 μl in die gleiche Chromatographierröhre eingefüllt, so daß diese das Absorptionsmittel mit von oben nach unten stufenweise abnehmenden ST-Mengen enthält (vgl. Abb. 2). Verf. beschreibt die *Aufarbeitung eines Preßsaftes aus Erbsenwurzel* (1,2 ml mit 20 mg Trockenrückstand), wobei die Entwicklung mit Wasser (6 ml/Std) erfolgte. Nach Herausnehmen der Säule aus dem Glasrohr wurde jede Stufe abgetrennt und mit 50%igem n-Propanol eluiert (Einzelheiten über die weitere Aufarbeitung im Original).

K. Söllner

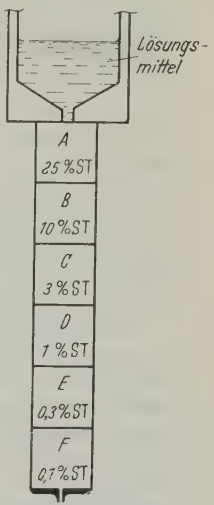


Abb. 2. Absorptionssäule mit stufenweise abnehmender Stearinsäurekonzentration nach Porath

Die chromatographische Trennung anorganischer Ionen mit Hilfe von *Stäbchen aus Calciumsulfat* beschreibt B. N. Sen[2]. Zur Herstellung der Stäbchen werden 55 Teile $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (gefällt) und 45 Teile Pariser Gipsmörtel („Plaster of Paris") gemischt, befeuchtet, zu Stäbchen von 6—8 mm ⌀ und 15—20 cm Länge geformt, in Papier gewickelt, in einem Raum, dessen Temperatur etwa 5° C über Zimmertemperatur liegt, 4 Std und anschließend, nach Entfernen des Papiers, 1 Woche an der Luft getrocknet. Für die Analyse, die in 10 min durchzuführen ist, wird auf

[1] Ark. Kemi (Stockholm) **7**, 535—537 (1955). Univ. Uppsala (Schweden).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 154—157 (1955). Burdwan, West Bengal.

das Stäbchen 1 Tropfen der Lösung gebracht und das Stäbchen in ein Reagensglas gestellt, in dem sich 3—4 ml Wasser, meist etwas mit verdünnter Salzsäure angesäuert, befinden. Die Identifizierung der Zonen erfolgt entweder mit trockenem Schwefelwasserstoff oder in einigen Fällen durch Besprühen mit $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung. Es gelangen so die Trennungen von Cu^{2+}—Sb^{3+}, Bi^{3+}—Sb^{3+}, Cd^{2+}—Sb^{3+}, Cd^{2+}—Sn^{2+}, Hg^{2+}—As^{3+}, Hg^{2+}—Sb^{3+}, Cu^{2+}—As^{3+}, Bi^{3+}—As^{3+}, Hg^{2+}—Cu^{2+} $[K_4Fe(CN)_6]$, Cu^{2+}—Fe^{3+} $[K_4Fe(CN)_6]$. G. Denk

Eine magnetisch arbeitende Waage zur selbsttätigen Entnahme gleichgroßer Fraktionen in der Chromatographie beschreiben D. H. Simmonds und K. I. Wood[1]. Es wird dargelegt, inwiefern das auch recht einfach nachzubauende Gerät anderen Konstruktionen, besonders solchen mit elektronischem Tropfenzählerprinzip überlegen ist; es werden die erforderlichen Diagramme und Schaltskizzen angegeben. Bezüglich der konstruktiven Einzelheiten der Waage, die Flüssigkeitsmengen zwischen 0,05 und 10 ml abzumessen bzw. abzunehmen gestattet, darf auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Gleichfalls *einen Fraktionssammler für Chromatographie* behandelt eine Notiz von E. Schram und E. J. Bigwood[2]. Die Verfasser empfehlen, an einem kürzlich von ihnen beschriebenen Modell[3] einige schaltmäßige Verbesserungen sowie Änderungen der Stromdaten vorzunehmen, mit denen das Gerät im Dauerbetrieb mit hoch leitfähigen Waschmitteln widerstandsfähiger gemacht werden kann. R. Klockmann

D. Fraser[4] beschreibt ebenfalls einen *vollautomatischen, mit Zählvorrichtung versehenen Kollektor für chromatographische Trennungen*. Photos und Schaltskizze sind im Original enthalten. K. Söllner

Beschreibungen und Skizzen von *Kollektoren für chromatographische Fraktionen* enthält auch die Mitteilung von J. W. Hahn und M. Nyman[5]. Verff. trennen gleichgroße Fraktionen durch automatische Steuerung nach Gewicht oder mit Hilfe optischer Kontrolle und elektronischer Steuerung. H. Kurtenacker

Analyse von Gasen. *Die Bestimmung geringer Mengen Kohlenwasserstoffe in Wasserstoffgas* bereitet selbst mit dem Massenspektrometer erhebliche Schwierigkeiten, da die Fehler zu groß werden und geringe Mengen der C_5 bis C_7-Verbindungen im allgemeinen bei der normalen massenspektrometrischen Analyse nicht erfaßt werden. Deshalb schlagen R. A. Brown, H. B. Ogburn, F. W. Melpolder und W. S. Young[6] vor, daß die Kohlenwasserstoffe vor der Analyse angereichert werden. Die Anreicherung erfolgt am besten durch Abdiffundieren des Wasserstoffs durch ein auf 260° C geheiztes Palladiumröhrchen. Vor der Anreicherung müssen Sauerstoff und Schwefelwasserstoff entfernt werden, da durch diese Gasbestandteile die Durchlässigkeit der Palladiumröhrchen verringert wird. Die Beseitigung des Schwefelwasserstoffs erfolgt durch Überleiten der Probe über Ascarit, während der Sauerstoff durch Pyrogallollösung beseitigt wird. Das angereicherte Gas wird massenspektrometrisch analysiert. Auf diese Art lassen sich z. B. Methan und n-Butan in Mengen von je 0,011% mit einer Abweichung von 0,005% bestimmen.

---

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1860—1862 (1954). Wool, Text. Res. Lab., Melbourne (Austr.).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1857 (1954). Univ. Brüssel (Belgien).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1424 (1953).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1858—1859 (1954). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[5] Analyt. Chemistry **27**, 330—331 (1955). Northwestern Univ. Med. School, Chicago, Ill. (USA).

[6] Analyt. Chemistry **27**, 237—239 (1955). Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa.

Bei Konzentrationen von 0,064—0,45% ergeben sich Abweichungen vom Mittelwert von 0,016—0,037%. Die Verff. bringen die Analysenwerte von 5 verschiedenen Gasmischungen, die aus *Wasserstoff, Methan, Äthan, Propan, n- und i-Butan, n-Hexan, Hexen, Cycloparaffinen und Benzol* bestanden, als Beleganalysen.

Mit Hilfe statistischer Methoden untersuchte W. Volk[1] die Genauigkeit *massenspektrometrischer Analysen von carburiertem Wassergas.* Die Untersuchung basiert auf Analysen, die vor Mai 1950 ausgeführt wurden, berücksichtigt also nicht die erheblichen Fortschritte, die auf diesem Gebiet in den letzten Jahren gemacht wurden. Als Unterlage dienten 82 Analysen von 20 verschiedenen Laboratorien, die von demselben carburierten Wassergas gemacht worden waren, dabei stammen 56 Analysen aus 7 Labors. Zu Vergleichszwecken wurden außerdem noch chemische Analysen ausgeführt. Die Abweichung der massenspektrometrischen Analysen vom Mittelwert war, wenn die Ergebnisse aller 20 Untersuchungsstellen berücksichtigt werden, etwa doppelt so groß als die der chemischen Analysen. Werden jedoch nur die 56 Analysen der 7 Laboratorien gewählt, so ist die Genauigkeit etwa um die Hälfte größer als bei den chemischen Analysen. Die Übereinstimmung der Werte, die im gleichen Labor erhalten wurden, sind bei der massenspektrometrischen Bestimmung besser als bei der herkömmlichen chemischen Analyse. Dabei verteilen sich die Fehlerursachen zu etwa 50% auf die Massenspektrometer selbst, etwa 30% auf die Bedienung und die restlichen 20% auf unbekannte Ursachen. Die Fehler, die bei der Ausrechnung gemacht werden, sind nur ganz geringfügig. J. Rasch

Die laufende Messung von kleinen Mengen Sauerstoff bis herab zu 0,0005 Vol-% in anderen Gasen erlaubt ein von L. P. Pepkowitz[2] konstruierter Apparat. Die Methode beruht auf der Bestimmung des Taupunktes. Der Sauerstoff wird nach Beimengung von Wasserstoff am Platinkontakt zu Wasser verbrannt. Wenn die dadurch erzeugte Feuchtigkeit einen gewissen Wert überschreitet, beschlägt sich ein Spiegel mit H_2O und die Alarmanlage tritt in Tätigkeit. Da der Spiegel auf verschiedene Temperaturen eingestellt werden kann, ist es möglich, den Taupunkt bei beliebiger Temperatur und dadurch den Wassergehalt und daraus den ursprünglichen O_2-Gehalt bei der gewünschten Größenordnung zu ermitteln.

G. Denk

J. O. Lay[3] berichtet über Aufbau, Wirkungsweise und Anwendungsmöglichkeiten handelsüblicher, nicht dispersiver *Ultrarotgeräte zur industriellen Gasanalyse.* Es handelt sich um Geräte, die durchaus dem Ultrarotabsorptionsschreiber „*Uras*" der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, entsprechen[4]. Empfindlichkeit und Meßbereich können durch geeignete Wahl der Schichtdicken und der elektrischen Verstärkung innerhalb weiter Grenzen geregelt werden. Die Nachweisgrenzen liegen bei Gehalten von 0,001%; die Zeitkonstante beträgt wenige Sekunden. Zur Eichung verwendet man synthetische Gasgemische. Störungen durch andere Gase können durch Vorsatz eines mit dem „Störgas" gefüllten Filters beseitigt werden. Die Anwendungsmöglichkeiten sind überaus mannigfaltig. Erwähnt seien die *Analyse und Kontrolle von Grubengasen, Abgasen von Hütten- und Ofenbetrieben, Vakuumprüfung, Überwachung von Trocknungsvorgängen und Gasreaktionen* u. a. m.

---

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1771—1774 (1954). Hydrocarbon Res. Inc., Trenton, N. J.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 245—248 (1955). General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA).

[3] Metallurgia (Manchr.) **51**, 109—112 (1955). Brit. Iron and Steel Association.

[4] Vgl. diese Z. **133**, 396 (1951); **138**, 456 (1953); **140**, 44 (1953).

Die Bestimmung von Wasserdampf in Gasgemischen mittels nichtdispersiver Ultrarotanalysengeräte (URAS-Prinzip[1]) kann nach K. F. Luft und R. Guérin[2] auch bei hohen Dampftensionen bzw. bei niederen Temperaturen durchgeführt werden, wenn man die Empfängerküvetten nicht mit Wasserdampf, sondern mit Ammoniak füllt. Die Ultrarotspektren von Wasserdampf und Ammoniak überlagern sich stark, so daß man mit Ammoniak als Füllgas nahezu die gleiche Empfindlichkeit erreicht wie mit Wasserdampf. Zugleich sind alle Fehler ausgeschaltet, die infolge Kondensation von Wasserdampf im Empfänger auftreten können. Der Einfluß kleiner Ammoniakgehalte in dem zu analysierenden Gas kann durch Vorschaltung ammoniakgefüllter Filterküvetten ohne wesentliche Verminderung der Analysenempfindlichkeit eliminiert werden. Störungen durch andere Gase können mit Hilfe entsprechender Filter vermieden werden. — Je nach der Schichtdicke (50—200 mm) können Wasserdampfkonzentrationen von einigen Tausendstel Prozenten bis zur Sättigungskonzentration bestimmt werden. Der relative Fehler beträgt bei Abwesenheit störender Gase 2%. H. Specker

Eine Beschreibung der zur Zeit üblichen Apparaturen für die automatische Gasanalyse und deren Wirkungsweise gibt D. Saint-James[3]. — *1. Orsatapparat.* Die Gase werden mit einer Pumpe durch die Absorptionsflüssigkeiten gedrückt. — *2. Elektrische Leitfähigkeit.* Gase, die im Wasser Ionen bilden, kann man in einem Elektrolyten lösen und dessen Änderung der Leitfähigkeit bestimmen. Die Methode ist auch für kleinste Mengen geeignet. — *3. Wärmeleitfähigkeit.* Ein vom Gas umströmter Platindraht ändert bei verschiedener Wärmeleitfähigkeit der Gase seine Temperatur und damit seine elektrische Leitfähigkeit, die gemessen wird. Die Methode wird in der Technik am meisten angewandt. — *4. Paramagnetismus.* Durch Messung der paramagnetischen Eigenschaften kann nur Sauerstoff bestimmt werden. — *5. Ultrarotabsorption.* Ihre Messung erlaubt die Bestimmung von CO, CO_2, CH_4, C_2H_6 und anderer Gase. — Zahlreiche Abbildungen erläutern die Wirkungsweise der verschiedenen Apparate. G. Denk

Gaschromatographie. H. W. Patton, J. S. Lewis und W. I. Kaye[4] geben einen Überblick über Methoden der *Gaschromatographie zur Trennung und Analyse von Gasen und leichtflüchtigen, nichtpolaren Flüssigkeiten, besonders Kohlenwasserstoffen.* Man verwendet Rohrfüllungen aus Holzkohle, Silicagel oder Aluminiumoxyd. Die Elution kann mit Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure erfolgen. In einzelnen Fällen bei schwer eluierbaren Stoffen verwendet man eine *Verdrängungsmethode*, bei der man mit einem Trägergas, welches ein vom Adsorbens sehr festgehaltenes Gas enthält, eluiert. Man arbeitet mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml/min, die bei quantitativen Analysen auf $\pm$ 0,5% genau eingehalten werden muß. Man mißt meist die Wärmeleitfähigkeit des eluierten Gases. Als günstigste Rohrlänge hat sich 110 cm (vom ⌀ 0,5 cm) herausgestellt. Bei Untersuchung flüssiger Proben benötigt man nur 0,1—0,01 ml. Die Methoden erlauben die Trennung und Analyse von 10 ml Gasgemisch in 20 min bei Vorliegen von H_2, O_2, CO_2, C_2H_2, C_2H_4 und C_2H_6 im Gemisch. In diesem Falle wird als Adsorbens Holzkohle und zum Eluieren wird Stickstoff verwendet. Das Rohr wird dabei auf 180° C gehalten. Mehrere andere Beispiele werden angeführt. Zur *qualitativen Identifizierung* von Kohlenwasserstoffen nimmt man den log der Zeit des größten Auftretens im Eluatgas, der bei einer bestimmten Temperatur eine lineare

[1] Vgl. das vorstehende Referat.
[2] Chim. analytique **37**, 100—103 (1955).
[3] Chim. analytique **37**, 31—38 (1955).
[4] Analyt. Chemistry **27**, 170—174 (1955). Eastman Kodak Co., Kingsport, Tenn.

Funktion der Kohlenstoffatome im Molekül ist. Zur *quantitativen Bestimmung* benutzt man die Fläche unter der Spitze im Elutionsdiagramm (Wärmeleitfähigkeit/Zeit), die bei einer bestimmten Probemenge und einem bestimmten Volumen der Untersuchungszelle der Menge des an dieser Stelle im Diagramm auftretenden Gases proportional ist. Die Erfassungsgrenzen für H_2, CH_4 und C_2H_6 sind 0,01%. Kohlenwasserstoffe mit 3 oder 4 C-Atomen können ab 0,2% im Gemisch erkannt werden. Die Genauigkeit quantitativer Bestimmungen liegt bei $\pm$ 1 bis 2%. Die Methoden eignen sich besonders zur Untersuchung von Crackgemischen.

K. Brodersen

Die Analyse der bei der Chromatographie von Gasen und Dämpfen durch Verdrängung erhaltenen Gemische der Dämpfe und Gase mit Stickstoff im Überschuß wird nach J. H. Griffiths und C. S. G. Phillips[1] erheblich verbessert, wenn an Stelle der bisher verwendeten Methode der Messung der Wärmeleitfähigkeit dieser Gasgemische[2], die von C. S. G. Phillips[3] vorgeschlagene laufende Beobachtung des Oberflächenpotentials in einem entsprechenden Detektor tritt, welches von der Zusammensetzung des Gasgemischs sehr empfindlich abhängig ist. Zwei über einen Leiter verbundene Platten haben nur dann das gleiche Oberflächenpotential, wenn sie völlig identisch sind. Ist an einer Platte Gas adsorbiert und vibriert eine der Platten, dann ist leicht eine Potentialdifferenz feststellbar. Nach diesem Prinzip arbeitet der in Abb. 1 wiedergegebene Detektor, in dem die Stahlplatten (eine wird mit Stearinsäure oder mit Octadecanol unempfindlich gemacht) auf einen Abstand von 0,1 mm genähert werden können, und die obere, an einem Mikrophon fest verbunden, mit 200—500 Hz schwingt. Das tote Volumen beträgt nur 20 ml. Den Platten wird durch eine geeignete Gegenspannung ein bestimmtes Potential vorgegeben, dessen durch den Gasstrom bewirkte Änderungen dann verstärkt, gleichgerichtet und nach Kompensation an einem Schreiber registriert werden. Der Störpegel der Anordnung entspricht einer Anzeige von 1 mV und liegt weit unter 10% der Anzeige bei Untersuchung von Stickstoff mit 0,2—1,4 Mol% Äthylacetat, mit 0,2—3,0 Mol% Chloroform oder 0,0004—0,002 Mol% Äthyloxalat bei 0° C. Außerdem werden mit ausreichender Empfindlichkeit angezeigt: Cyclohexylacetat, Cellosolveacetat, Isoamyl-, n-Amyl-n-Butyrat, Methylbenzoat, Äthylmalonat, Amyläther, Phenetol, m-Dichlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 2,2′-Dichlordiäthyläther, 3,3′-Dichlordipropyläther und Anilin. Die Anordnung ist ungeeignet zur Analyse auf Decalin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Die Konzentrationsabhängigkeit der Anzeige entspricht dem Verlauf einer Adsorptionsisotherme. — Die vorzügliche Empfindlichkeit der Apparatur (0,0004 Mol% Äthyloxalat entsprechen 7,5 mV) und ihre Selektivität ermöglichen die Analyse der Verdrängung von Adsorbaten hochsiedender Substanzen bei Raumtemperatursäulen aus Sand

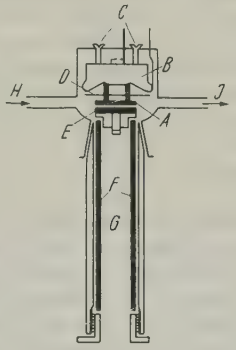


Abb. 1. Detektor nach Griffiths und Phillips. — *A* Vibrierplatte, *B* Mikrophon, *C* Einstellschrauben, *D* Abschirmung, *E* feststehende Platte, *F* Isolierzylinder, *G* Raum für Elektrometer und Vorverstärker, *H* Gaseintritt, *I* Gasaustritt

[1] J. chem. Soc. (London) **1954**, 3446—3453. Univ. Oxford (England).

[2] Griffiths, J. H., D. James and C. Phillips; Analyst (London) **77**, 897 (1952); vgl. diese Z. **142**, 448 (1954).

[3] J. sci. Instruments **28**, 342 (1951).

oder Glassplittern (Korngröße < 0,1 mm) durch Stickstoff, der mit Diäthylmalonat bei 0° C gesättigt ist. An Glassplittern ist die Reihenfolge der Verdrängung: Butylacetat, Amylacetat, Amyläther, 2,2′-Dichlordiäthyläther, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon, Cyclohexylacetat, Isoamylbutyrat, n-Amylbutyrat, Methylbenzoat, 3,3′-Dichlordipropyläther, Äthyloxalat, Anilin, Diäthylmalonat. Nur Äthyloxalat und Anilin werden unvollkommen getrennt. Den großen Vorteilen steht nur ein gewisses Nachhinken der Anzeige und ihre mangelnde Linearität, sowie die Tatsache gegenüber, daß einige Substanzen (z. B. Aldehyde) irreversibel adsorbiert werden. Es wird auf die Verwendung des Detektors zur Bestimmung latenter Wärmen und von Dampfdrucken hingewiesen, die sich nach dieser Methode in besonders einfacher Weise gestalten. K. Cruse

Nach A. E. Martin und J. Smart[1] kann man die *Empfindlichkeit der Gaschromatographie* erheblich steigern, wenn man an Stelle der Wärmeleitfähigkeitsmessung zum Nachweis nach der Trennung die *Ultrarotabsorption* benutzt. Zur Gaschromatographie werden lange Rohre verwandt, die z. B. mit Kieselgur und einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel oder mit Aktivkohle gefüllt sind. Nach Absorption der Probe treibt man die Gase mit Stickstoff nacheinander wieder heraus. Man kann organische Gase dann an CuO zu CO_2 und H_2O verbrennen und in einer für CO_2 empfindlichen UR-Absorptionsmeßzelle den Gehalt bestimmen. In anderen Fällen, z. B. in Gemischen von CO, CH_4, CO_2 und C_2H_4 können die Bestandteile in den Eluaten unmittelbar im UR-Gasanalysator erfaßt werden. K. Brodersen

Papierchromatographie. A. Saifer und I. Oreskes[2] stellten eingehende *Untersuchungen über die Rundfilterchromatographie* nach L. Rutter[3] an. Sie modifizierten die Arbeitsweise und stellten die Wirkung verschiedener Faktoren (Anwesenheit der inversen Phase, Sättigung des Papiers mit Lösungsmitteldampf, Änderung von Länge und Breite des Papierdochts, Einfluß der Temperatur, Zeit, Konzentration der Aminosäuren [d,l-Glycin, d,l-Alanin und d,l-Valin] und des Alters des Lösungsmittels) fest. Für alle Versuche wurde Whatman-Papier Nr. 1 von 24 cm ∅ benutzt. Zur Entwicklung diente ein Gemisch von Phenol-Isopropanol-Wasser (70:5:25 Gew.-%) nach G. Toennis und J. J. Kolb[4]. Die Aminosäuren (je 0,5 Millimole) wurden in 100 ml einer 10%igen Isopropanollösung gelöst. Die Chromatogramme wurden durch Tauchen (nicht durch Sprühen) mit in 100 ml entwässertem Aceton gelöstem Ninhydrin (0,25 g) nach Toennies und Kolb, behandelt. Längs eines mit Bleistift vom markierten Mittelpunkt aus gezogenen Radius wurde ein rechteckiger Streifen (4 × 50 mm) gezeichnet. Dann wurde die Papieroberfläche auf 50—60° C erwärmt und mittels Mikropipette wurden 20 µl der Aminosäurenlösung aufgebracht, ohne daß der Tüpfeldurchmesser 10 mm überschritt. Nach Trocknen des Tüpfels wurde der Dochtstreifen ausgeschnitten und derart umgebogen, daß die Faltung gerade durch den Markierungspunkt ging. Dann wurde das Papier auf die Petri-Schale gelegt (Abb. 1). In die untere Schalenhälfte wurden 35—40 ml Phenollösung gegeben. Das Papier wurde zentriert und der Docht in die Mitte der Lösung genau 1 cm tief eingetaucht. Die Entfernung

[1] Nature (London) **175**, 422—423 (1955). Sir Howard Grubb, Parsons and Co., Newcastle upon Tyne (England).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1539—1544 (1953). Jewish Sanit. Hosp. f. Chron. Diseases, Brooklyn. N. Y. (USA).

[3] Nature (London) **161**, 435 (1948); vgl. diese Z. **142**, 122 (1954). — Analyst **75**, 37 (1950); vgl. diese Z. **135**, 53 (1952).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 823 (1951); vgl. diese Z. **136**, 364 (1952).

zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Rundfilter soll genau 4 cm betragen. Der Docht muß senkrecht zur Filterfläche stehen. Die Deckschale drückt den den Rand überragenden Teil des Papiers um und schließt das ganze System ab. Die ganze Anordnung wurde bei 25° C 24 Std lang stehengelassen. In dieser Zeit wanderte die Lösungsmittelfront etwa 80 mm weit. Die Deckschalen entfernte man dann gemeinsam mit dem Chromatogramm, ohne daß durch den Docht Lösungsmittel auf die Papierfläche gelangte. Die Front wurde genau markiert, das Chromatogramm getrocknet und in die Ninhydrinlösung getaucht. Nach Trocknen erschienen die Färbungen nach 30 min. Die R_f-Werte können auf diese Weise mit einer Standardabweichung von $\pm$ 0,02 R_f-Einheiten oder weniger bestimmt werden. Von den untersuchten Faktoren zeigten nur die Temperatur sowie die Entfernung zwischen der Oberfläche der Entwicklerlösung und dem Starttüpfel deutlichen Einfluß (Konstanz des pH-Wertes der Reagentien und der Papierqualität ist dabei vorausgesetzt). H. Freytag

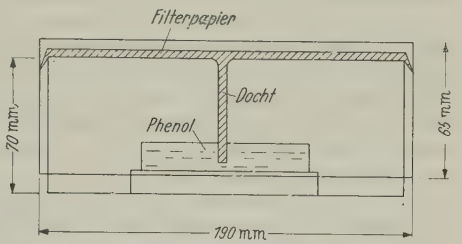


Abb. 1. Einrichtung zur Rundfilterchromatographie nach Saifer und Oreskes

Einen Vorschlag zur Regelung und willkürlichen Einstellung der Fließgeschwindigkeit chromatographischer Entwickler für die „absteigende" Methode machen S. R. Finn und J. W. James[1]. Bezweckt wird die Unterdrückung von „Schwanzbildung" mit Lösungsmitteln, die auf Grund ihrer R_f-Werte für eine bestimmte Trennung an sich geeignet erscheinen, aber durch zu schnelles Fließen ein Ineinanderlaufen der Tüpfel und damit schlechte Identifizierung bedingen. Erzielt wird die genannte Regelung im Prinzip dadurch, daß die chromatographischen Streifen nicht unmittelbar in den Trog tauchen, sondern ihre Flüssigkeit indirekt über eine Schicht zwischengeschalteter — bremsender — Filterstreifen beziehen. Zu diesem Zweck wird eine Lage von etwa 20 solcher Streifen zwischen 2 verschraubbare Stahlstreifen gepackt. Zwischen den einen Stahlstreifen und den Filterpack werden außerdem „Zuführungsfilter" für das Lösungsmittel, zwischen den Filterpack und den zweiten Stahlstreifen der bzw. die eigentlichen Chromatographiestreifen geklemmt. Das Ganze wird mittels der Verschraubung zusammengepreßt und in konstruktiv geeigneter Weise so oberhalb des Lösungsmitteltroges im Tank befestigt, daß die „Zuführungsfilter" in den Trog eintauchen, Flüssigkeit aufsaugen und den Streifenpack durchfeuchten. Es soll alsdann eine sehr gleichmäßige, gebremste Wanderung des Lösungsmittels in den Chromatographiestreifen vor sich gehen. Der Beginn der Operation kann durch separates Tränken des Filterstreifenpacks von Hand mittels einer Pipette beschleunigt werden. Die optimale Zahl der Zwischenstreifen, ihre Größe und ihr Härtegrad ist für den einzelnen Fall empirisch zu ermitteln.

Ein Laboratoriumsverfahren, Filterpapier für chromatographische Zwecke genügend gleichmäßig mit Dowex 50 zu imprägnieren, beschreibt M. Lederer[2]. Zu diesem Zweck werden die Kolloidteile des Austauschers nacheinander mit HCl, NaCl, wiederum HCl und schließlich mit dest. Wasser gewaschen. Man stellt eine Suspen-

[1] Chem. and Ind. **1954**, 1252—1253. Vulcan Products Ltd., Slough, Bucks. (England).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 142—145 (1955). Inst. du Radium, Paris.

sion von beiläufig 1 Vol-Teil des gewaschenen Harzes und 2 Vol-Teile dest. Wasser her, worauf durch einen NH_3-Überschuß das Harz in die Ammoniumform überzuführen ist. Durch die Flüssigkeit werden Streifen chromatographischen Papieres (30 × 4 cm) gezogen, schnell auf Bogen des gleichen Papieres gelegt (wobei die überschüssige Nässe sehr schnell herausgesogen wird) und über Nacht bei Raumtemperatur an der Luft trocknen gelassen. Die imprägnierten Streifen wurden z. B. zur Trennung Seltener Erden herangezogen. La, Ce und Y, als Nitrate in 3%iger Citratlösung (p_H 3) aufgesetzt, liefern mit eben diesem Lösungsmittel bereits nach 2 Std deutlich getrennte Tüpfel mit den ungefähren R_f-Werten 0,18, 0,34 bzw. 0,61[1]. Zur Kenntlichmachung der Flecken wird nach dem Trocknen des Papieres auf dem Dampfbad mit alkoholisch-ammoniakalischem 8-Oxychinolin besprüht; die Beobachtung erfolgt im UV-Licht.

Ein weiterer Versuch, nämlich der einer Trennung von $CoCl_2$, $CuCl_2$ und $FeCl_3$ mit Aceton-HCl, ergab allerdings bei imprägniertem Papier kaum andere Effekte als ohne die Imprägnierung.

Das papierchromatographische Verhalten des Perrhenat-, Pertechnetat-, Tellurit-, Selenit- und Sulfat-Ions mit Butanol-HCl, Butanol-HNO_3 und Butanol-NH_3 wird gleichfalls von M. Lederer[2] geprüft; die Arbeit bildet den Abschluß einer Reihe von Veröffentlichungen dieses Verfassers[3], die der analogen systematischen Erforschung anderer anorganischer Ionen mit verschiedenen Lösungsmitteln gewidmet sind. Die Untersuchungen sind mit Hilfe radioaktiver Isotope durchgeführt; sie erbringen Ergebnisse, auf Grund deren Trennungsvorschriften für Re-Tc, Re-Mo, Tc-Mo, Se-Te, sowie PO_4^{3-}-SO_4^{--} mitgeteilt werden können. Bezüglich näherer Einzelheiten des sehr speziellen Themas sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Über die Eignung von sechs Azoderivaten des 8-Oxychinolins als Imprägnierungsmittel chromatographischer Papiere für die Kationentrennung berichten Q. Fernando und M. de Silva[4]. Die Schwerlöslichkeit dieser Stoffe steht einer gleichfalls geprüften Brauchbarkeit als Reagentien entgegen, sie spielt jedoch für die Imprägnierung keine so wesentliche Rolle. Diese wird durch 6—8 Std langes Tränken mit gesättigter Lösung der Azofarbstoffe[5] in Methanol oder Äthanol vorgenommen, worauf die Papiere an der Luft getrocknet und in passende Streifen geschnitten werden. Die Entwicklung erfolgt in den Versuchen der Verff. in aufsteigender Richtung bei 30° C ± 0,2° C, gleichfalls mit Methanol oder Äthanol, die Tüpfel wurden unter der Quarzlampe oder auch am Tageslicht erkannt, wobei bisweilen Dämpfen mit Ammoniak den Nachweis verbessert. In 2 Tabellen werden die — auf 0,04 reproduzierbaren — R_f-Werte der Kationen Fe^{3+}, Al^{3+}, Hg^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, und UO_2^{2+} mit den 6 Azoimprägnierungen wiedergegeben. Vier der letzteren erweisen sich für Trennzwecke als wenig geeignet, ebenso wie vergleichsweise mitgeprüftes nicht diazotiertes 8-Oxychinolin. Besseren Erfolg versprechen die Verbindungen 5-o-Carboxyphenylazo-8-oxychinolin und 5-p-Sulfanylphenylazo-8-oxychinolin, besonders, wenn die Chromatogramme mit Methanol entwickelt werden.

R. Klockmann

---

[1] Aus Abbildungen der Originalarbeit ermittelt; beziehen sich auf Whatman-Papier Nr. 1.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 146—150 (1955). Inst. du Radium, Paris.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 629 (1950); **11**, 132, 524 (1954).

[4] Analyst (London) **79**, 711—713 (1954). Univ. Colombo (Ceylon).

[5] Hergestellt nach F. J. Welcher, „Organic Analytical Reagents, Bd. I, S. 344, D. van Nostrand Co. Inc., New York 1947.

Über die papierchromatographische Trennung der Chloride von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink berichtet J. Barnabas[1]. Man arbeitet nach der Methode von K. V. Giri und N. A. N. Rao[2] auf Whatman-Papier Nr. 1 mit einer Mischung aus 5 ml Butanol, 1 ml Pyridin, 0,5 ml Diäthylanilin oder Anilin und 1,5 ml 5 n Salzsäure und nimmt die obere Phase als Lösungsmittel. Es werden zirkulare Chromatogramme mit je 50 μg Substanz angefertigt. Die R_f-Werte betragen: Mn 0,34, Co 0,58, Ni 0,66 und Zn 0,95. — Auch die *Chloride der Erdalkalien und Alkalien* können nach dieser Methode getrennt werden, wenn man als Lösungsmittel eine Mischung aus 30% Isopropylalkohol enthaltendem Methanol, 10% Eisessig und 10% Wasser verwendet. An Stelle des Isopropylalkohol kann auch Butanol oder Pentanol genommen werden[3]. K. Brodersen

K. Yamaguchi[4] beschreibt ein *Analysenverfahren für anorganische Anionen durch Papierchromatographie*[5]. Man fällt mit Bariumnitrat, Zinkacetat bzw. Silbernitrat, bringt den Niederschlag direkt auf Filterpapier und entwickelt die Bariumsalze mit einer Mischung von Äthylacetat-Aceton-2 n Salzsäure (1:2:1), die Zinksalze mit Methanol-n Ammoniak (1:1), die Silbersalze mit Aceton-28%igem Ammoniak (3:1). Die Trennungen sind auf diese Art ebensogut wie bei Verwendung der Probelösungen. — Aus den 4 Anionengruppen nämlich SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, AsO_3^{3-}, JO_3^-, AsO_4^{3-} als Ba-Salze; $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, S^{2-} als Zn-Salze; Cl^-, Br^-, J^-, SCN^- als Ag-Salze; NO_2^-, BrO_3^-, ClO_3^- (löslich) bleiben SO_4^{2-}, JO_3^-, $Fe(CN)_6^{4-}$, S^{2-} und J^- auf dem Startpunkt, was ihren Nachweis aber nicht erschwert. A. Kurtenacker

Bei der quantitativen Papierchromatographie mißt H. Sulser[6] die Flecken im reflektierten Licht mit Hilfe des photoelektrischen Leukometers der Fa. Dr. B. Lange. Die Messung des Photostromes erfolgt mit dem Multiflexgalvanometer. Als Stromquelle für die Beleuchtungslampe wird ein 4 V-Akkumulator empfohlen. Für jeden Einzelfall muß die geeignete Empfindlichkeit durch Vorversuche ermittelt werden. Dann wird der Blindwert des Papiers auf den Wert 100 der Galvanometerskala eingestellt. Mit Hilfe einer entsprechenden Verdünnungsreihe kommt man zu einer Eichkurve, die bei logarithmischem Maßstab des Galvanometerausschlages und bei richtiger Einstellung der Empfindlichkeit eine Gerade darstellt. Bei Modellversuchen mit Alanin wurden keine größeren Abweichungen als 3,5% beobachtet. — Das beschriebene Verfahren hat gegenüber der früher[7] angegebenen Methode mit dem Spektrallinienphotometer den Vorteil, daß kein so kostspieliger Apparat benötigt wird. L. Acker

Eine eingehende Untersuchung der quantitativen Beziehung zwischen R_f-Wert und Struktur von Kohlenhydraten in der Papierchromatographie hat M. F. Levy[8] unter-

[1] Naturwissenschaften **42**, 153 (1955). Ahmednagar College, Ahmednagar, Deccan (Indien).

[2] J. Indian. Inst. Sci. **32**, 95 (1952); vgl. diese Z. **142**, 47 (1954).

[3] Vgl. auch Barnabas, T., M. G. Badve und J. Barnabas, Naturwissenschaften **41**, 478 (1954).

[4] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 1276—1277 (1954) [Japanisch] (nach engl. Zus.fass. referiert). Univ. Nagasaki.

[5] Siehe auch Yamaguchi, K., J. pharmac. Soc. Japan **73**, 1285 (1953).

[6] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 518—527 (1954). Eidg. Gesundheitsamt, Bern.

[7] Sulser, H.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 79 (1953); vgl. diese Z. **146**, 36 (1955).

[8] Analyt. Chemistry **26**, 1849—1850 (1954). Yale Univ., New Haven, Conn.

nommen. Aufbauend auf den qualitativen Beobachtungen von F. A. Isherwood und M. A. Jermyn[1] und bei Annahme einer Pyranosekonfiguration von Aldohexosen, Aldomethylosen und Aldohexuronsäuren werden Mittelwerte für die Änderung von R_f-Werten angegeben, die einem Ersatz der primären Alkoholgruppe durch eine Methyl- bzw. eine Carboxyl-Gruppe zuzuschreiben sind. Der Übergang von Aldosen zu Aldomethylosen bedeutet stets eine Zunahme des R_f-Werts, der Übergang zur Hexuronsäure stets eine Abnahme. Beim Vergleich des Verhaltens sämtlicher 8 Aldosen (*a*) mit dem der Methylosen bzw. der Hexuronsäuren (*b*) findet man den Zusammenhang $(1/R_{fa} - 1)^n - (1/R_{fb} - 1)^n = \text{konst.}$ mit unter 10% Fehler bestätigt, wenn n als Funktion des Lösungsmittelsystems bei der Chromatographie und der Stellung der Substituenten am Pyranosering aufgefaßt und $n = 0{,}47$ gesetzt wird.

Nicht anfärbbare Ionen-Papierchromatogramme lassen sich nach G. de Vries und E. van Dalen[2] vorteilhaft *amperometrisch* auswerten, wenn das getrocknete Papier (Whatman Nr. 1) langsam (0,25 mm/sec) durch zwei Walzen geführt wird, die als Pole dienen, an denen eine Potentialdifferenz von 4—80 V anliegt, und wenn gleichzeitig die Änderung des Stromflusses durch das Papier an einem Galvanometer geeigneter Empfindlichkeit verfolgt wird. An Chromatogrammen der Alkalimetalle, die nach T. Sakaguchi und H. Yasuda[3] nach der Aufsteigemethode (maximal 22 cm) mit Amyl- und Methylalkohol im Verhältnis 3:7 hergestellt und an der Luft getrocknet waren, treten dann an den Fleckenstellen deutliche Maxima des Stromflusses auf, die z. B. eine Bestimmung von $< 1\ \mu g$ Li, $< 3\ \mu g$ Na, $< 5\ \mu g$ K neben 100 μg eines anderen Ions (alles Chloride) ermöglichen. Neben großen Mengen Na ist nur K nicht erkennbar, 0,5 μg Li sogar noch neben der tausendfachen Menge Na. Die Höhe der Maxima steigt proportional mit der aufgebrachten Menge, so daß die Grenze der Nachweisbarkeit nur durch die Leitfähigkeit des Papiers begrenzt ist. — Auch Perchlorate lassen sich, wenn auch mit geringerer Empfindlichkeit, nach dieser Methode trennen und feststellen, Sulfate dagegen nicht.

K. Cruse

Papierelektrophorese. In einer ausführlichen Untersuchung haben J. L. Engelke, H. H. Strain und S. E. Wood[4] über *Versuche zur zweckmäßigen Durchführung der Elektrophorese*, insbesondere über den Einfluß der Elektroosmose berichtet. Es wird in einem üblichen Gerät mit auf $\pm 2°$ C temperierbarer Brücke, großen Elektrodentrögen (3 Liter) und dem Papier zwischen Glasplatten in 0,1 m Milchsäurelösung gemessen. Das trocken gewogene Papier (20 × 55 cm Eaton-Dikeman 301) wird zunächst 10 min mit Elektrolytlösung getränkt (800 ml) und in einer Schutzfolientasche auf die Brücke aufgelegt. Zur Bestimmung der elektroosmotischen Wanderung werden dann 10 μl 0,1 m Wasserstoffperoxydlösung in 0,1 m Milchsäure als Indicator aufgetragen, das Gerät verschlossen durch Auflegen der zweiten Glasplatte und mit 3—7 V/cm 4 Std elektrolysiert. Anschließend wird nach Abschneiden der überstehenden Papierenden das Papier noch feucht in der Tasche gewogen, mit frisch bereiteter Lösung aus gleichen Teilen 0,1 m Silbernitratlösung in 8%igem Ammoniak und 6 m Natronlauge besprüht und die Wanderung des nun blaugefärbten Indicators gemessen. Nach dem Trocknen des Papiers kann dann auch das mitgeführte Flüssigkeitsvolumen errechnet werden. Es erweist sich als stark abhängig von dem verwendeten Papier, es wächst mit der

[1] Biochem. J. **48**, 515 (1951).

[2] Recuil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **73**, 1028—1032 (1954). Freie Univ., Amsterdam.

[3] J. pharmac. Soc. Japan **71**, 1469 (1951); vgl. diese Z. **137**, 449 (1952/53).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1864—1868 (1954). Argonne Natio. Lab., Lemont, Ill.

Feldstärke und der Verdünnung der Elektrolytlösung und ist nur wenig abhängig vom Druck, der auf dem Papier lastet, sowie von der Dauer der Elektrolyse und der im Papier enthaltenen Flüssigkeitsmenge. Die Elektroosmose erstreckt sich gleichmäßig über die gesamte Papierfläche, sie ruft hydrostatische Druckunterschiede hervor, die um so größer sind je kleiner der Druck auf dem Papier und die im Papier enthaltene Flüssigkeitsmenge ist. Die elektroosmotische Wanderung übertrifft in vielen Fällen die Beweglichkeit von Ionen im elektrischen Feld, so daß sie experimentelle Befunde entscheidend bestimmen kann.

G. Dicastro und M. San Marco[1] haben die *kontinuierliche Papierelektrophorese* nach Durrum[2] bzw. nach W. Grassmann und K. Hannig[3] verbessert. Durch die in Abb. 1 wiedergegebene Form des Papierbogens, dessen seitliche Zapfen in untereinander angeordnete Tröge mit Pufferlösung (50 ml) und Elektroden tauchen, wird erreicht, daß über den gesamten Papierbogen ein homogenes elektrisches Feld herrscht und damit auch stets eine geradlinige Bewegung von z. B. Bromphenolblau (in Phosphatpufferlösung, p_H 5,3, Ionenstärke 0,4) beobachtet wird, die außerdem im Vergleich zum Verfahren nach Durrum unter sonst gleichen Bedingungen etwa die doppelte seitliche Verschiebung aufweist. Die seitlichen Tröge werden laufend mit frischer Pufferlösung durchspült (40 bis 50 ml/Std), die durch Leitplatten einen vorgeschriebenen Weg nehmen muß, so daß keinerlei p_H-Änderungen oder Beeinflussungen durch Elektrolyseprodukte den Papierbogen erreichen können. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit der Probelösung von 0,2 ml/Std und 450 V über 24 cm Papierbreite konnten z. B. *Aminosäuremischungen* in 0,04 m Lösung bzw. *Proteine* von dialysiertem menschlichen Blutserum in einer Menge von 300 mg in 12 Std getrennt werden.

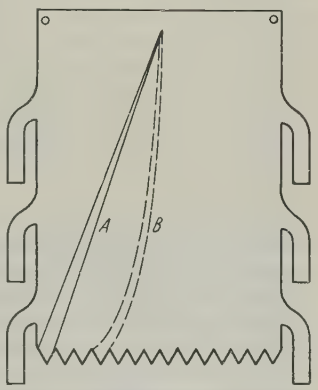


Abb. 1. Papierelektrophoresebogen nach Dicastro und San Marco. — *A* Wanderung von Bromphenolblau, *B* Wanderung nach der Methode von Durrum

S. Sandkühler[4] benutzt in der Papierelektrophorese zur *Sicherstellung eines Ausgleichs des hydrostatischen Drucks* beiderseits der Brücke ein über diese gelegtes Glasrohr nach Art eines Hebers, das durch Ansaugen gefüllt den Ausgleich schnell übernimmt. Auch wird darauf hingewiesen, daß Eiweißproben zur Sicherstellung einer einwandfreien Wanderung vorteilhaft mit wenig Bromphenolblau angefärbt werden, wodurch auf dem Pherogramm während der Elektrolyse laufend der Stand des allein angefärbten Albumins sichtbar ist, welches anodisch wandern muß, wenn der Versuch ordnungsgemäß verläuft. Auch lassen sich auf diese Weise Stromschwankungen eliminieren, wenn die Elektrolyse stets bei einem bestimmten Stand des Albumins abgebrochen wird. K. Cruse

Eine neue Färbemethode zum Anfärben von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen auf Papierchromatogrammen und Elektropherogrammen wird von F. Reindel und

[1] J. chem. Soc. (London) **1954**, 4157—4159. Medital Lab., Res. Div., Rom.

[2] J. Amer. chem. Soc. **73**, 4875 (1951).

[3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 1 (1952); **292**, 32 (1953); vgl. diese Z. **140**, 293 (1953).

[4] Röntgen- u. Lab.-Prax. **8**, 49 (1955).

W. Hoppe[1] angegeben[2]. Die genannten Verbindungen werden dabei durch Chlorieren in die Chloraminderivate übergeführt. Diese werden dann mit o-Tolidin oder Benzidin in essigsaurer Lösung unter Zusatz von Kaliumjodid zu tiefblau bis tiefschwarzgefärbten merichinoiden Verbindungen umgesetzt. Die neue Färbemethode ist nicht nur empfindlicher als das Ninhydrinverfahren (1,4 μg Stickstoff/ml), sondern auch wesentlich billiger. — *Ausführung.* Die lufttrockenen Chromatogramme (Phenol muß vollkommen entfernt sein) werden unter sorgfältiger Vermeidung von Verschmutzung mit Alkohol-Aceton (1:1) angefeuchtet und das überschüssige Befeuchtungsmittel wird mit sauberem Filtrierpapier abgesaugt. Dann legt man den Streifen auf einen mit feinen senkrechten Glasspitzen versehenen Glasrost, der sich in einer flachen Glaswanne befindet. Man gibt in die Wanne 10 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung und 10 ml 10%ige Salzsäure (bei einer Wannenfläche von 8 × 40 cm) und verschließt mit einem Deckel. Durch 5 min langes leichtes Bewegen der Wanne (Wecker!) wird das Chromatogramm chloriert und dann sofort in eine Lösung gebracht, die aus gleichen Teilen einer 0,05 n Kaliumjodidlösung und einer gesättigten Lösung von o-Tolidin in 2%iger Essigsäure besteht. (Das Reagens kann auch aufgesprüht werden.) Nach Erreichen der maximalen Farbtiefe (etwa 1, höchstens 2 min) wird der Streifen herausgenommen und zweimal kurz in jeweils einer frischen Lösung von 2%iger Essigsäure gewaschen. Die überschüssige Waschflüssigkeit wird mit Filtrierpapier entfernt und das Chromatogramm an der Luft getrocknet. Bei Verwendung von Benzidin werden auf 1 Teil 0,05 n KJ-Lösung 5 Teile gesättigte Benzidinlösung in 2%iger Essigsäure verwendet. Die Anfärbung mit Benzidin ist haltbarer als die mit o-Tolidin, die wiederum empfindlicher ist. Besonders lange Haltbarkeit wird durch Aufbewahren im Dunkeln erreicht. — Veronal darf nicht als Puffersubstanz verwendet werden, da es die Anfärbung verhindert. H. Sperlich

G. R. Cooper, E. E. Mandel, R. H. Owings und J. Fetner[3] haben ein *Gerät zur automatischen und registrierenden Auswertung von angefärbten Papierelektropherogrammen* erstellt, das aus einem Densitometer und einem Elektrokardiographen mit entsprechenden Verstärkern besteht. Das mit Öl transparent gemachte Pherogramm ist direkt an das Registrierpapier des Elektrokardiographen gekoppelt, so daß beide synchron laufen und automatisch ohne Eichung die üblichen Maximakurven mit natürlicher Basisteilung erhalten werden, die sich dann einfach planimetrieren lassen. Ein Vergleich von Analysen nach diesem Verfahren mit Ergebnissen nach der Standardmethode von Tiselius und aus photometrischen Messungen der Zoneneluate zeigt deutliche Abweichungen der Verfahren, doch wird neben der Spezifität der Papierelektrophorese die vorzügliche Reproduzierbarkeit und Schnelligkeit des Registrierverfahrens als überwiegender Vorteil für die diagnostische Anwendung hervorgehoben.

H.-D. Schulz-Methke[4] weist zur *Auswertung von Chromatogrammen und Elektrophoresestreifen bei Eiweißanalysen* auf die vorteilhafte Verwendung des *lichtelektrischen Nachlaufschreibers* (Fa. B. Lange, Berlin) hin, mit welchem zwar der Absorption proportionale Photoströme registriert werden, der aber auch ohne weiteres die Extinktion ermitteln läßt, wenn ein entsprechendes halblogarithmisch

[1] Chem. Ber. **87**, 1103—1107 (1954). Inst. f. landwirtsch. Technologie, Weihenstephan.

[2] Vgl. auch H. N. Rydon und P. W. G. Smith, Nature (London) **169**, 922 (1952).

[3] J. Lab. clin. Med. **44**, 636—643 (1954). Emory Univ. und Grady Memorial Hosp., Atlanta, Ga. (USA).

[4] Chemie-Ing.-Techn. **27**, 214—215 (1955). Fa. Dr. B. Lange, Berlin-Zehlendorf.

geteiltes Diagrammpapier verwendet wird. Der prozentuale Anteil der Einzelfraktionen wird dann einfach durch Auszählen der von der Absorptionskurve umschlossenen Rechtecke ermittelt. Wohl muß berücksichtigt werden, daß unter diesen Umständen die Lage der Meßwerte für die Absorption festgelegt ist, d. h. daß die Registrierempfindlichkeit hierauf eingestellt werden muß. K. Cruse

Der gegenwärtige Stand der Maßanalyse (z. B. Titration in nichtwäßriger Lösung, Redoxreaktionen, elektrometrische Verfahren) wird von P. J. Elving[1] besprochen. Daneben wird eine neue *maßanalytische Methode für die Bestimmung von Calcium in Bleilegierungen* beschrieben, die in wenigen Minuten durchzuführen ist und sich für Ca-Gehalte von 0,005—2% eignet. Calcium reagiert mit Antimon unter Bildung einer intermetallischen Verbindung von der Formel Sb_7Ca_9. Als „Maßlösung" dient eine Bleilegierung mit 1% Sb. Die Erkennung des Endpunktes wird ermöglicht durch die Veränderung der Oberfläche mit dem Calciumgehalt. Zu mehreren Proben der Legierung gibt man verschiedenen Mengen der Pb-Sb-Legierung, entsprechend dem mutmaßlichen Gehalt an Calcium. Der Äquivalenzpunkt ist bei der Probe erreicht, bei der die Oberfläche mit einem grauen Film bedeckt ist. Etwa 0,005% Ca bleiben dabei untitriert. Der Ca-Gehalt wird aus einer Eichkurve entnommen. G. Denk

Photometrische Titrationen schwacher Säuren. R. F. Goddu und D. N. Hume[2] untersuchten theoretisch und experimentell die Anwendung der photometrischen Titration zur *Bestimmung schwacher Säuren (und Basen), die sich im dissoziierten und undissoziierten Zustand in ihren Absorptionsspektren unterscheiden.* Für jede Bestimmungsmethode muß die Wasserstoffionenkonzentration merklich größer als die des Wassers sein. Die photometrische Titration läßt sich wegen ihrer Empfindlichkeit auch da anwenden, wo die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration für andere Methoden zu gering ist. Die Absorption ist der Konzentration der zu bestimmenden Substanz proportional und somit tritt in der Titrationskurve am Äquivalenzpunkt ein Wendepunkt ein. Eine starke Säure kann wegen völliger Dissoziation nicht titriert werden, da keine Änderung in der Absorption eintritt (Annahme: Verbindung farblos im undissoziierten Zustand, farbig im dissoziierten und neutralisierten Zustand). Andererseits mißlingt die Titration einer sehr schwachen Säure, wenn die Reaktion am Endpunkt und auch bei 100% Reagensüberschuß unvollständig verläuft. Aus diesen beiden Gründen sind der Methode Grenzen gesetzt. In der Regel erhält man einen definierten Knickpunkt, wenn das Produkt aus der Konzentration C und der Dissoziationskonstanten K_A, $C \times K_A \geqq 10^{-12}$ ist und der Reagensüberschuß 100% beträgt. Die Konzentration soll dabei nicht geringer als 10^{-5} molar sein. Bei schwachen Säuren sind Meßpunkte weit vor und weit hinter dem Äquivalenzpunkt für die Geraden zu verwenden, da wegen der Unvollständigkeit im Bereich des Endpunktes die Meßpunkte unterhalb der ursprünglichen Geraden liegen und Fehler im Anstieg der Geraden ergäben. Für starke Säuren dagegen wählt man Meßpunkte im Bereich des Endpunktes. Diese auf Wasser als Lösungsmittel bezogenen Betrachtungen lassen sich auch auf Titrationen in anderen Lösungsmitteln (z. B. Essigsäure, Butylamin) übertragen, wenn die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten bekannt sind. Bei zu starken Säuren in wäßriger Lösung kann das Ergebnis durch Zugabe von Alkohol oder Dioxan verbessert werden, da mit der Herabsetzung der Dielektrizitätskonstanten auch die Säurestärke vermindert wird. — Liegt ein Gemisch einer im dissoziierten und undissoziierten Zustand nicht absorbierenden Säure und einer schwachen, nur im

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1676—1679 (1954). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1679—1684 (1954). Inst. Technol., Cambridge, Mass.

dissoziierten Zustand absorbierenden Säure vor, so ergibt sich eine Titrationskurve mit zwei Knickpunkten (drei Geraden). Die Genauigkeit der Bestimmung hängt von der absoluten und relativen Stärke und den Konzentrationen ab. Liegen zwei schwache Säuren gleicher Konzentration vor, so hängt die Bestimmung des ersten Endpunktes von dem Unterschied der Dissoziationskonstanten ab. Sind diese gleich, so entsteht hier kein Knickpunkt. Für die Gesamtacidität (zweiter Endpunkt) ergibt sich natürlich wieder ein Knickpunkt. Günstige Bedingungen für Titrationen von Gemischen sind: 10^{-3} molare Lösungen und ein Dissoziationskonstantenverhältnis $K_{A1}/K_{A2} \approx 100$. Im Prinzip könnten mehrere schwache Säuren in einer Titration bestimmt werden, wenn ihre Stärken und Absorptionscharakteristiken sich angemessen unterscheiden. In der Praxis sind drei bis vier Säuren bestimmbar. Weiterhin kann man eine nicht absorbierende Säure dadurch bestimmen, daß man eine schwächere, einem Farbwechsel unterliegende Säure zusetzt; Titration der Säuren ergibt beide Endpunkte, oder man zieht den bekannten Betrag der zugefügten Säure von der Gesamtacidität ab. — Die Verff. führen Ergebnisse von Titrationen schwacher Säuren, Gemischen schwacher Säuren, Gemischen starker und schwacher Säuren, Gemischen von Säuren etwa gleicher Stärke (gefärbt und ungefärbt), schwacher Säuren mit schwachen Basen und schwacher Basen mit starken Säuren an, die eine befriedigende Endpunktsbestimmung liefern.

In einer weiteren Mitteilung geben R. F. Goddu und D. N. Hume[1] einen *zusammenfassenden Bericht über die photometrischen Titrationen*, in dem die Grundlagen, Vor- und Nachteile, Fehlerquellen und Korrektionen, Apparate und Technik besprochen werden. Für ausführliche Unterrichtung wird auf das Original und die dort angegebene Literatur (ausführlich bis einschließlich 1953) verwiesen. Die Grundlage der photometrischen Titration ist das Lambert-Beersche Gesetz. Absorbieren bei einer photometrischen Titration das zugefügte Reagens, die zu bestimmende Substanz oder das Reaktionsprodukt, und trägt man die jeweils gemessene Absorption graphisch gegen das jeweils zugefügte Volumen des Reagenses auf, so ergeben sich zwei Gerade, deren Schnittpunkt dem Endpunkt der Titration entspricht. Die Gegenwart anderer bei gleicher Wellenlänge absorbierender Substanzen muß nicht immer störend wirken, da für die Titration nur die Änderung der Absorption interessiert. Besonders anwendbar ist die photometrische Titration in Lösungen geringer Konzentration und bei im Gebiet des Endpunktes unvollständigen Reaktionen. Auf die Meßpunkte im Bereich des Endpunktes braucht keine besondere Sorgfalt gelegt zu werden; die nach beiden Seiten entfernter liegenden (genaueren) Meßpunkte liefern Gerade, deren Schnittpunkt einen guten Endpunkt ergibt. Von diesen direkten photometrischen Titrationen unterscheidet man solche mit Verwendung von Indicatoren. Man soll relativ große Indicatormengen verwenden, um jenseits des Endpunktes eine gute Gerade zu erhalten. — Es ist wünschenswert, handelsübliche Spektralphotometer zur photometrischen Titration verwenden zu können. Das Beckman-Modell B-Gerät läßt sich für diese Zwecke leicht verändern. Statt des Küvettenträgers wird ein Becherglas mit magnetischem Rührer lichtdicht eingebaut, oberhalb eine Mikrobürette angebracht, deren Spitze (normalerweise) in die Lösung im Becherglas eintaucht. Für Titrationen sehr schwacher Säuren sollte der Titrationsraum mit Stickstoff oder Edelgasen durchspült werden. Der Rührer wird so eingestellt, daß die Turbulenz den Lichtweg nicht versperrt. Als Becherglas kann normales Glas verwendet werden, nur muß das Becherglas fest eingebaut sein, da sich sonst die optischen Charakteristica verändern könnten. Für UV-Titrationen werden Borsilicat-Glaszellen (bis 290 mμ) und Quarzzellen (bis 228 mμ) im Beckman-Modell DU-Gerät verwendet. Bei temperatur-

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1740—1746 (1954).

empfindlichen Systemen kann die Reaktionswärme und die Wärmeentwicklung durch den Rührer schon stören. Sind zur Titration relativ große Volumina des Reagenses zuzufügen, so muß eine Korrektion wegen der Verdünnung der Lösung gemacht werden. Zur Umgehung solcher Fehlerquellen soll die Reagenslösung möglichst konzentriert sein. Ferner muß man Sorge tragen, daß die Änderung der Absorption während der Titration in einem geeigneten Bereich liegt, da im Gebiet hoher Absorptionen photometrische Fehler entstehen können. Jedes Spektralphotometer gibt, da es keinen perfekten Monochromator hat, bei Substanzen hoher Absorption zu niedrige Ergebnisse. Deshalb muß für jedes Gerät erst die obere Grenze bestimmt werden. Wegen des relativ langen Lichtweges im Becherglas absorbieren auch schwach gefärbte Lösungen ziemlich stark. Darum nimmt man nicht die Wellenlänge eines Absorptionsmaximums, sondern eine aus dem niedrigeren Teil der Absorptionskurve. Ferner hilft man sich durch Verkürzen des Lichtweges, indem man ein leeres Reagensglas in die Mitte des Becherglases einbaut. Bei der graphischen Auswertung kann man durch geeignete Wahl des Maßstabes für die Absorption und das Reagensvolumen genauere Endpunktswerte erzielen. Ist die Titrationskurve bekannt, so genügen für eine Titration 3—4 Meßpunkte auf beiden Seiten des Endpunktes. Die Anwendung der Methode auf nichtwäßrige Systeme stößt auf keine ungewöhnlichen Schwierigkeiten. H. Specker

Zur Dead stop-Titration an Quecksilberelektroden in der bereits früher beschriebenen Versuchsanordnung[1] hat H. L. Kies[2] neue Vorschriften angegeben. *Zur Bestimmung von Quecksilber(II)* verwendet man ein Gemisch aus 25 ml 4 n Natronlauge und 5 g Natriumsulfit in 100 ml als Grundlösung, verdrängt die Luft aus dem Titriergefäß und erwärmt mittels Tauchelements auf 50° C. Dann erst werden die Elektroden eingesetzt und schließlich wird unter Rühren die Probelösung zugefügt. Bei einer anliegenden Spannung von etwa 1 mV wird dann mit Eisen(II)-chloridlösung bis zum Stromabfall auf Null titriert. — *Bei Chlorid- und Bromid-Titrationen* dient 1 m Natriumnitratlösung mit einem Gehalt von 0,05—0,1 n Salpetersäure als Grundlösung. Sie wird vor Einsetzen der Elektroden mit Stickstoff luftfrei gemacht. Nach Zusatz der Probelösung wird bei einer anliegenden Spannung von etwa 5 mV mit Quecksilber(I)-nitratlösung nach Belcher[3] oder mit Quecksilber(I)-perchloratlösung nach Burriel-Martí[4] titriert. Da sich die Normalpotentiale von Hg und Ag nur um 1 mV unterscheiden, kann auch zufriedenstellend mit Silbernitratlösung titriert werden, ein Verfahren, das besonders bei Jodidtitrationen angebracht ist, da die Jodidtitration (auch die Rhodanidtitration) mit Quecksilber(I)-nitrat durch Dismutation gestört ist. — Für die *Cyanidbestimmung* kann entweder in schwach salpetersaurer Natriumnitratlösung mit Quecksilber(I)-nitratlösung oder in alkalischer Lösung mit Quecksilber(II)-lösung titriert werden, wenn im letzten Fall als Grundlösung ein Gemisch aus 5 ml 2 n Kalilauge, 10 ml 5 m Natriumnitratlösung und 5 g KBr in 100 ml verwendet wird. K. Cruse

Bei der maßanalytischen Bestimmung von Säuren und Basen mit der Dead stop-Endpunktsanzeige verwendet Gy. Mann[5] Chinhydron als indifferenten Stoff

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 575 (1954); **11**, 382 (1954); vgl. diese Z. **145**, 199 (1955); **146**, 442 (1955).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 280—284 (1955). Techn. Hochsch. Delft.

[3] Belcher, R., u. T. S. West: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 260 (1951); vgl. diese Z. **137**, 129 (1952/53).

[4] Burriel-Martí, F., F. Lucena-Conde u. S. Arribas-Jimeno: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 301 (1954); vgl. diese Z. **143**, 295 (1954); **145**, 38 (1955).

[5] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 26—28 (1955) [Ungarisch]. (M. engl. Zus.fass.) Kommerz. Qualitätsprüf.-Inst., Budapest.

polarisierender und depolarisierender Wirkung. Die Bestimmungen wurden mit Platin- oder Aluminiumelektroden, in wäßrigen, alkoholischen oder benzolischen Lösungen ausgeführt. Die Methode ist besonders bei der Titration dunkler Lösungen vorteilhaft. J. Plank

Hochfrequenztitrationen bei Chelatbildung. Über die hochfrequenztitrimetrische Bestimmung von Co, Ni, Cu^{II}, Zn, Cd, Pb und Mn^{II} unter Ausnutzung ihrer *Chelatbildung mit Äthylendiamintetraessigsäure* oder deren Dinatriumsalz haben R. Hara und Ph. W. West[1] in Ergänzung früherer Angaben[2] nunmehr auch das quantitative Verfahren bekanntgegeben. Da die Chelatbildung mit einer Freigabe stöchiometrischer Mengen von Wasserstoff-Ionen verbunden ist, können die Metalle einerseits indirekt durch Bestimmung dieser Wasserstoff-Ionen in ungepufferter Lösung und bei Komplexonüberschuß titriert werden, die Analyse kann aber auch durch direkte Titration mit dem Dinatriumsalz in gepufferter Lösung erfolgen. — Wegen der Abhängigkeit der Empfindlichkeit einer Messung mit dem Sargent-Oscillometer V von der Absolutkonzentration wird indirekt zweckmäßig von p_H 5,3 bis 5,5 ausgehend und mit so viel Tetraessigsäure versetzt titriert, daß deren Konzentration zwischen 1 und $5 \cdot 10^{-3}$ m liegt. Metall-Ionen mit geringer Stabilität der Komplexe werden nach dieser Methode nicht erfaßt (Erdalkalien, Tl, Ag). Fremdsalze stören nicht, so lange sie nicht die Gesamt-Ionenkonzentration so sehr erhöhen, daß nicht mehr im Optimum der Meßanzeige gearbeitet werden kann oder gar der Oscillator durch übergroße Dämpfung aussetzt. Zur direkten Titration der oben angegebenen Metalle werden zweckmäßig $0{,}17—1 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen verwendet. Die Äquivalenzpunkte sind vor allem bei Gegenwart von Alkalien, Erdalkalien, Tl und Ag als schwachen Komplexbildnern zuverlässiger, wenn mit 1 ml 0,2 m Acetatpufferlösung (p_H 5,3) je 100 ml gepuffert wird. Erfolgt ein Zusatz von 2 ml Phosphatpufferlösung (p_H 7), so läßt sich auch Ca titrieren. Der Fehler der Titrationen liegt bei 0,1—0,8% in reinen Lösungen, bei Gegenwart nicht zu großer Fremdelektrolytgehalte zwischen 0,6 und 1,5%. K. Cruse

Die potentiometrische Titration mit kontrolliertem Stromfluß hat R. N. Adams[3] mit gutem Erfolg bei der *Bestimmung von Zink mit Kaliumcyanoferrat(II), von Arsen mit Bromat, von Eisen(II) mit Cer(IV) und von Cadmium mit Äthylendiamintetraessigsäure* verwendet und damit gezeigt, daß dieses in seiner Einfachheit in gewisser Analogie zur Amperometrie stehende Verfahren empfohlen werden kann. — Wie schon früher beschrieben[4] wird hierzu eine Batterie von 1,5 V über die Zelle und einen Hochohmwiderstand (1—5 Megohm) kurz geschlossen und bei steter Zugabe der Titrierlösung die Änderung der Potentialdifferenz mittels p_H-Meter zwischen Indicator- und Bezugselektrode verfolgt, die letzten Endes auf die Änderung des Spannungsabfalls in der Zelle zurückgeführt werden kann. Die Änderung der Potentialdifferenz ist dann am größten, d. h. der Äquivalenzpunkt ist erreicht, sobald die Stromstärke dem Halbstufenpotential des Depolarisators entspricht. Die Titration muß daher mit so geringer Stromstärke begonnen werden, daß der Diffusionsstrom des Depolarisators sicher nicht erreicht ist. Werden z. B. 5 ml 0,1 m Zn-Lösung in 75 ml 0,1 m KCl-Lösung mit 0,1 m $K_4Fe(CN)_6$-Lösung titriert, so wird im Äquivalenzpunkt eine Änderung von 0,1—0,2 V je 0,01 ml beobachtet, wenn

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 72—78 (1955). Univ. Baton Rouge, La.

[2] Hara, R., u. Ph. W. West: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 264 (1954); vgl. diese Z. **145**, 281 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1933—1938 (1954). Univ. Princeton, N.J. (USA).

[4] Adams, R. N., C. N. Reilley and N. H. Furman: Analyt. Chemistry **25**, 1160 (1953); vgl. diese Z. **144**, 199 (1955).

nach jeder Zugabe 30 sec gewartet wird. Werden $4 \cdot 10^{-3}$ n As^{III}-Lösungen in 1 m Salzsäure (1 g KBr je 100 ml enthaltend) mit 0,1 n oder 0,01 n Bromatlösung von 0,3 μA ausgehend titriert, dann beträgt der Potentialsprung sogar etwa 0,4 V je 0,01 ml, ist also im Äquivalenzpunkt 10fach gegenüber der üblichen Potentiometrie und kann direkt festgestellt werden, sofern die Tropfelektrode durch eine 1 cm^2 große Platinfolie ersetzt (und gerührt) wird. Bei Titration von Fe^{II} mit Ce^{IV} — 4 ml 0,05 m in 50 ml 2 m Schwefelsäure — werden große Potentialsprünge nur erhalten, wenn die Platinelektrode als Anode geschaltet ist. Die komplexometrische Titration von $4 \cdot 10^{-4}$ m Cd-Lösung gelingt sehr gut (Fehler 1,2%), sofern beachtet wird, daß der mit dem Fortschreiten der Titration an der Tropfelektrode stark ansteigende Spannungsabfall in der Zelle die Stromstärke nicht zum Sinken bringt, was durch entsprechende Verringerung des Widerstands unter 1 Megohm oder besser durch Erhöhen der Batteriespannung erfolgen kann. K. Cruse

Einen Überblick über die Auswahl der Lösungsmittel bei Titrationen, besonders der *schwacher Basen*, gibt J. S. Fritz[1]. Ein indifferentes Lösungsmittel wie Acetonitril oder Chloroform ist bei Titrationen von Aminen nebeneinander mit Vorteil verwendbar. Aminsalze titriert man am besten in Mischungen aus Dioxan und Essigsäure. Sehr schwache Basen lassen sich in Eisessig besser titrieren, wenn man die letzten Spuren Wasser durch Behandlung des Eisessigs mit Acetanhydrid entfernt. Auch die Verwendung von Nitromethan als Lösungsmittel führt bei alkalimetrischen Bestimmungen von Aminen zur besseren Endpunktserkennung. Als Säure wird bei den Titrationen fast ausschließlich Perchlorsäure verwendet. Wasser setzt die Schärfe, mit der Basen titriert werden können, herab. In den meisten Fällen stören aber 1—2% Wasser noch nicht wesentlich. Gibt man zu Eisessiglösungen von Metallacetaten etwas Acetonitril, so lassen sich die Acetate von Cu, Ni, Co, Zn und Hg sehr gut mit $HClO_4$ titrieren, während ohne den Acetonitrilzusatz wegen der Assoziation der Metallacetate in Eisessig die Endpunktserkennung nicht möglich ist. — Zur *Titration schwacher Säuren* eignen sich Dimethylformamid, Äthylendiamin, Butylamin und Alkohol-Kohlenwasserstoffmischungen. K. Brodersen

Über die potentiometrische Titration sehr schwacher Säuren mit Glas-Kalomelelektroden *in nichtwäßrigen Lösungsmitteln* berichten V. Z. Deal und G. E. A. Wyld[2]. Bei Verwendung von *Dimethylformamid* als Lösungsmittel können *Phenole, Carbonsäuren und Mineralsäuren* nebeneinander ermittelt werden. *Äthylendiamin* erlaubt die Bestimmung von *Phenolen neben anderen stärkeren Säuren.* Als Maßflüssigkeit dient eine 0,1 oder 0,2 n alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd oder von Tetrabutylammoniumhydroxyd. G. Denk

Über acidimetrische Titrationen in Dimethylformamid mit Hochfrequenz unter Verwendung des Sargent-Oscillometers V als Indicator haben J. A. Dean und C. Cain, jr.[3] berichtet. Auch in Dimethylformamid erhält man demnach bei der Hochfrequenztitration $6 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ m starker Säuren mit Natriummethylat im Benzol-Methanol-Gemisch ausgezeichnet auswertbare Knickpunkte, wie sie aus der Konduktometrie bekannt sind. Bei mäßig starken Säuren (p_K in Wasser < 7) sind die Äquivalenzpunkte weniger ausgeprägt, die Auswertung ist jedoch in der Regel noch gut möglich vor allem dann, wenn die Beweglichkeiten des Säureanions und des Methoxyl-Ions deutlich verschieden sind, oder wenn unlösliche Verbindun-

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1701—1704 (1954). State College, Ames, Iowa (USA).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 47—55 (1955). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).
[3] Analyt. Chemistry **27**, 212—214 (1955). Univ. Knoxville, Tenn. (USA).

gen entstehen, wie z. B. bei der Titration von Kaliumhydrogenphthalat oder auch wenn bei der Neutralisation flüchtige Verbindungen entstehen, wie bei der Titration von Ammoniumverbindungen, bei denen Ammoniak entweicht[1]. K. Cruse

Die alkalimetrische Bestimmung von Mischungen aus Schwefelsäure und Salzsäure sowie Schwefelsäure und Salpetersäure gelingt nach F. E. Critchfield und J. B. Johnson[2] in *Acetonitril* als Lösungsmittel unter Verwendung von *Morpholin* als Base. Für Mischungen aus H_2SO_4 und HCl ist die Endpunktserkennung mit einem Indicatorgemisch (Methylenblau-Methylgelb oder Methylorange-Xylencyanol FF) oder potentiometrisch möglich, für Mischungen aus H_2SO_4 und HNO_3 gelingt nur die potentiometrische Endpunktsanzeige. Schwefelsäure ist in Acetonitril eine zweibasische Säure, während HCl und HNO_3 natürlich auch hier einbasische Säuren sind. Der erste Sprung bei der potentiometrischen Titration entspricht somit der Menge der vorhandenen einbasischen Säure + der Menge der Schwefelsäure, die nur halb neutralisiert ist. Der zweite Sprung gibt die Menge der vorhandenen Schwefelsäure, die völlig neutralisiert wird. Zur Titration werden 0,5 m Lösungen von Morpholin in Acetonitril verwendet. Andere Säuren stören die Bestimmung. Über 10% Wassergehalt verursacht unscharfe Potentialsprünge. Als Elektroden werden Glas-Kalomelelektroden verwendet. In konzentrierteren Lösungen bildet sich eine Fällung aus Morpholiniumsulfat, die ausbleibt, wenn man als Lösungsmittel eine Mischung aus 25% Methanol und 75% Acetronitril nimmt. K. Brodersen

Für potentiometrische Titrationen in wasserfreier Essigsäure empfehlen G. Jander und H. Klaus[3] die Verwendung von *Goldelektroden* und der *Meßanordnung mit „gebremster" Elektrode* nach E. Müller[4]. Eine wäßrige Vergleichselektrode erübrigt sich damit. Als Maßlösung bei Bestimmungen schwacher Basen läßt sich Perchlorsäure trotz zahlreicher Versuche der Autoren nicht ersetzen. Basen wie z. B. Alkaliacetat, Anilin, α-Naphthylamin oder Dimethylanilin lassen sich noch in 0,01 n Lösungen gut titrieren. Die Goldelektroden sprechen auf die Änderungen der Acetat-Ionenkonzentration an. K. Brodersen

Über die günstige Wirkung von Essigsäureanhydrid bei Titrationen in nichtwäßriger Lösung berichtet A. F. Gremillion[5] an Hand der Titrationen von Schwefelsäure in den Lösungen der Essigestererzeugung sowie von schwachen organischen Basen. — *Schwefelsäurebestimmung.* 100 ml der Probe von der Essigesterherstellung werden mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gemischt und mit einer 0,1 n Natriumacetatlösung in Eisessig titriert unter Verwendung von Glas-Kalomelelektrode und p_H-Meter. Während der Titration erwärmt sich die Flüssigkeit bis zum Kochen. Die Schwefelsäure wird einbasisch titriert. Wasser muß nicht völlig abwesend sein, ein größerer Gehalt verhindert aber die Titration. — *Titration von schwachen Basen.* Man versetzt die Lösung des primären oder sekundären Amins in Eisessig bei 0° C mit 100 ml Essigsäureanhydrid und titriert rasch mit einer Standardlösung von Perchlorsäure in Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Basen, die mit Essigsäureanhydrid nicht leicht reagieren, können bei Raumtemperatur titriert werden. Dies gilt besonders auch für

[1] Anm. d. Ref.: Die Abhängigkeit der Ergebnisse von möglichen DK-Änderungen infolge der Titration mit Base in einem fremden Medium wird leider nicht erörtert.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1803—1806 (1954). Carbide and Carbon Chem. Co., South Charleston, W. Va. (USA).

[3] J. Inorganic. Nuclear Chemistry **1**, 126—142 (1955) Univ. Berlin-Charlottenburg.

[4] Müller, E.: Die elektrometrische Maßanalyse, 7. Aufl., S. 107.

[5] Analyt. Chemistry **27**, 133—136 (1955). Carbide and Carbon Chemicals Co., Texas City, Tex. (USA).

tertiäre Amine (Dimethylanilin, Pyridin). Die Anwesenheit von Essigsäureanhydrid veranlaßt bei allen Aminen sehr scharfe Titrationsendpunkte. Basen mit K_b-Werten von 10^{-15} oder größer können genau titriert werden. A. KURTENACKER

Über die bei der Titration von Elektrolyten in nichtwäßrigen Lösungen auftretenden Abweichungen vom normalen Verlauf stellt E. GRUNWALD[1] theoretische Betrachtungen an, auf die hingewiesen sei. A. KURTENACKER

Titrationen mit Permanganat in gefärbten Lösungen gelingen nach N. A. GIBSON und R. A. WHITE[2], wenn beim Äquivalenzpunkt das MnO_4^--Ion als Triphenylmethylarsoniumpermanganat mit Chloroform, Äthylendichlorid oder Tetrachloräthan extrahiert wird. Die Bestimmung von Fe^{2+}, AsO_3^{3-} und $C_2O_4^{2-}$ mit 0,1—0,01 n $KMnO_4$-Lösung war möglich in Gegenwart gefärbter Ionen, wie Co, Ni, Cu, Cr, Mn, deren molare Konzentration bis zu 400mal größer war, als die des Reduktionsmittels. In saurer Lösung kann auch mit Fe^{2+}, AsO_3^{3-} oder $C_2O_4^{2-}$ zurücktitriert werden. Die Verbindung $(C_6H_5)_3CH_3AsMnO_4 \cdot {}^1/_2\,H_2O$ konnte isoliert werden. — *Ausführung.* Zur Lösung gibt man die nötige Menge (0,5—2 ml für 0,01 bis 0,1 n $KMnO_4$-Lösung) einer 5%igen Lösung von $(C_6H_5)_3CH_3AsCl$ und 5 ml des organischen Lösungsmittels, verdünnt auf 150 ml und titriert mit Permanganatlösung. In der Nähe des Äquivalenzpunktes, der gegebenenfalls durch eine erste, rohe Titration angenähert bestimmt wird, darf man nur tropfenweise titrieren und muß nach jedem Tropfen kräftig umschütteln. Beim Endpunkt färbt sich die organische Phase violett. Empfohlen wird ein Titrierkolben mit seitlichem Ansatz, in dem sich die organische Schicht sammeln kann. G. DENK

Titration von Thiosulfat in borsaurer Lösung. E. KOTSIS und V. BIZÁM[3] beobachteten, daß sich aus einer mit Borsäure angesäuerten Natriumthiosulfatlösung kein Schwefel ausscheidet, daher empfehlen sie, bei der unmittelbaren Titration von Natriumthiosulfat (Reinheitsprüfung) mit Jod der Lösung 5%ige Borsäure zuzusetzen. Ebenso kann der Jodmaßlösung Borsäure zugesetzt werden. Aus mit Borsäure angesäuerter Kaliumjodidlösung scheidet Kaliumbijodat auch nach einigen Stunden kaum bemerkbare Jodmengen aus. J. PLANK

Über die Anwendung von Ascorbinsäuremaßlösung und Variaminblau-Indicator in der Jodometrie berichten L. ERDEY, E. BODOR und M. PÁPAY[4]. Die Bereitung der Maßlösung und der Indicatorlösung wurden schon früher beschrieben[5]. Zum Beweis der Anwendbarkeit des Verfahrens werden Versuchsergebnisse über die *Bestimmung von Chlor, Brom, Chlorat, Bromat, wirksamem Chlor in Natriumhypochlorit, Chlorogen und Chloramin, Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Braunstein, Bleidioxyd, Mangan, Kobalt, Dichromat, Permanganat, Nitrit, in Wasser gelöstem Sauerstoff, Eisen, Rhodanid, Cyanid, Kupfer, schwefliger Säure, Sulfit, Jodid, Quecksilber, Sulfid, Zinn, Formaldehyd, Glycerin, Pyramidon und der Jod-Bromzahl* mitgeteilt. Bei diesen Titrationen muß der p_H-Wert der Versuchslösung größer als 2, doch unterhalb 7 sein, da der Indicator nur bei solchem Säuregrad verwendet werden kann. Aus diesem Grunde muß wenig Natriumacetat zugegeben werden.
J. PLANK

---

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1696—1701 (1954). Univ. Tallahassee, Florida (USA).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 115—123 (1955). Univ. Sydney (Australien).
[3] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 17—18 (1955) [Ungarisch] (m. dtsch. Zus.fass.). Schwefelsäurefabrik, Budapest.
[4] Acta chim. Acad. Sci. hung. **5**, 235—254 (1955). Techn. Univ. Budapest.
[5] Vgl. ERDEY, L., u. A. BODOR, diese Z. **136**, 109 (1952); **137**, 410 (1952/53).

Hydrazinsulfatlösung als reduktometrische Maßflüssigkeit (Hydrazinometrie). Nach J. VULTERIN und J. ZÝKA[1] kann man 0,1 m Lösungen von Hydrazinsulfat mit dem theoretischen Gehalt durch genaue Einwaage des chemisch reinen Salzes ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$) herstellen. Die Lösungen behalten ihren Titer mindestens 3 Monate lang unverändert bei. *Bromat* kann mit 0,1 m Hydrazinsulfatlösung sehr genau in 60—95%iger Essigsäure, 25—60%iger Phosphorsäure, 0,5—10%iger Salzsäure (nach Zugabe von KBr) oder in 1—20%iger Schwefelsäure bestimmt werden. Man ermittelt den Endpunkt visuell (am Verschwinden der zunächst auftretenden Bromfärbung) oder potentiometrisch oder (besonders vorteilhaft) nach der Dead stop-Methode. 15—150 mg Bromat können in 30—40 ml Volumen mit sehr geringen Fehlern (wenige Hundertstel ml) erfaßt werden. Am besten arbeitet man in essigsaurer Lösung, da ein weites Konzentrationsgebiet dieser Säure zulässig ist und weil die Dampftension des Broms in essigsaurer Lösung unmerklich ist. Phosphorsaure Lösungen sind auch gut geeignet, in salzsauren Lösungen ergeben sich leicht kleine (aber tragbare) Minderwerte (—0,2 bis —0,5%). Viele fremde Anionen wirken auch in 20fachem Überschuß nicht störend. Störungen verursachen J^-, JO_3^-, JO_4^-, MnO_4^-, $Fe(CN)_6^{4-}$, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}, überschüssiges Hypophosphit und Oxalat, sowie in phosphorsaurer Lösung viel Chlorid. Aus Seleniten scheidet sich elementares Se ab.

In Fortführung der vorstehenden Arbeiten berichtet J. ZÝKA[2] über die *Titration von Jodat und Perjodat mit Hydrazinsulfatlösung.* Auch diese Titrationen lassen sich potentiometrisch sehr genau ausführen, Jodat und Perjodat werden dabei zu Jod reduziert, in salzsaurer Lösung bildet sich intermediär JCl. Bei *Jodat* werden die günstigsten Ergebnisse in 0,5%iger Salzsäure, 25%iger Schwefelsäure oder 45%iger Phosphorsäure erhalten, während in 60—95%iger Essigsäure wegen des trägen Reaktionsverlaufes nach jedem Zusatz der Maßflüssigkeit 2—5 min gewartet werden muß. Man kann in schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von 0,001 m $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$-Lösung noch 0,2 mg Jodat mit ausreichender Genauigkeit bestimmen. Von Anionen stören alle, die mit Hydrazin direkt oder mit Jod reagieren. Es sind dies u. a. SCN^-, PO_3^{3-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, Peroxyd, $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_3^{3-}, BrO_3^-, Br^-, J^-, JO_4^-, MnO_4^-, $Fe(CN)_6^{3-}$, und SO_3^{2-}. — *Perjodat* gibt in schwefel-, phosphor- oder essigsaurer Lösung unbefriedigende Resultate, am besten eignen sich 0,6—2%ige salzsaure Lösungen. Nach jedem Zusatz der Maßflüssigkeit muß man 30—60 sec, in der Nähe des Äquivalenzpunktes 2 min warten.

Zur potentiometrischen Mikrobestimmung des Goldes eignet sich nach J. ZÝKA[3] ebenfalls die Titration mit Hydrazinsulfatlösung. Dreiwertiges Gold wird durch Hydrazin in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung bei 80—90° C rasch zu Metall reduziert. Selbst bei Verwendung von 0,001 m Hydrazinsulfatlösung ergibt sich ein scharfer Potentialsprung von etwa 150—200 mV für 0,02 ml Maßlösung. Von Fremdkationen werden Palladium-Ionen gleichzeitig mit Gold-Ionen reduziert. Ir und Rh stören nicht, wenn sie im Verhältnis 1:1 neben Gold vorhanden sind. Neben der 5fachen Menge Pt kann Gold zuverlässig bestimmt werden. Man erhält zwei Potentialsprünge, von denen der erste der Reduktion von Au, der zweite der von Pt entspricht. Neben den 3 letztgenannten Platinmetallen muß man möglichst rasch titrieren. Cu, Ni, Co, Cd, Pb stören auch in großem Überschuß nicht, Fe kann mit Fluorid maskiert werden. Man kann noch 100 μg Au hinreichend genau bestimmen. — *Ausführung.* Man macht 20 ml der zu untersuchenden Lösung 0,001—0,01 m

[1] Chem. Listy 48, 1745—1753 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag.
[2] Chem. Listy 48, 1754—1761 (1954) [Tschechisch].
[3] Chem. Listy 48, 1768—1770 (1954) [Tschechisch].

salzsauer, erwärmt auf 80—90° C und titriert mit 0,1—0,001 m Hydrazinsulfatlösung potentiometrisch. Die Lösung färbt sich schon nach den ersten Zusätzen der Maßflüssigkeit durch das kolloide Gold rotviolett, die Potentiale stellen sich augenblicklich ein. Der Inflexionspunkt liegt bei 550 mV (gegen die gesätt. Kalomelelektrode).

J. Vulterin und J. Zýka[1] teilen weiter mit, daß *Cyanoferrat(III)* in 2,5 bis 5%iger KOH-Lösung in einem Gesamtvolumen von etwa 40 ml mit 0,1 m Hydrazinsulfatlösung genau titriert werden kann. Wegen der Langsamkeit der Reaktion arbeitet man am besten bei 70—80° C, muß aber auch bei dieser Temperatur vor jeder Ablesung des Potentials etwa 1 min warten. — *Jod* kann in einer mit $NaHCO_3$ gesättigten Lösung, die noch am Schluß der Titration ungelöstes Salz enthält, bestimmt werden. Man titriert potentiometrisch und wartet in der Nähe des Äquivalenzpunktes ½—1 min die Potentialeinstellung ab. Der Titrationsfehler beträgt etwa ± 0,4%. Die visuelle Titration mit Stärke als Indicator ist etwas weniger genau. — *Permanganat* gibt bei direkter Titration in saurer Lösung keine brauchbaren Werte, dagegen gelingt die Titration indirekt, indem man Kaliumbromid (etwa 1 g auf 50 ml Lösung) zugibt und das freigewordene Brom potentiometrisch oder visuell erfaßt. Man arbeitet in 15—30%iger Phosphorsäure, 0,3—8%iger Salzsäure oder 2—15%iger Schwefelsäure. A. Kurtenacker

Über die Verwendung von Quecksilber(I)-salz als reduktometrischem Reagens in alkalischem Medium geben F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Arribas-Jimeno[2] in Fortsetzung früherer Arbeiten[3] Vorschriften zur indirekten Bestimmung von *Chrom(III)-salzen, Arseniten, Wasserstoffperoxyd und Hydrazin.* Man oxydiert die Stoffe mit Cyanoferrat(III) in alkalischer Lösung und titriert den unverbrauchten Rest des Oxydationsmittels mit Quecksilber(I)-salzlösung nach der früher[3] angegebenen Arbeitsweise zurück. — *Ausführung.* Die *Chrom(III)-salzlösung* wird mit 4 m NaOH-Lösung bis zum Ausfallen von $Cr(OH)_3$ und dann mit 25 ml der Lauge im Überschuß versetzt. Hierauf fügt man einen Überschuß von 0,1 n Kaliumeisen(III)-cyanidlösung zu und titriert schließlich unter Zugabe von KJ mit 0,1 n Quecksilber(I)-perchloratlösung zurück. Der mittlere Fehler liegt bei 0,4%. — *Die Bestimmung von Arseniten* wird analog durchgeführt, nur wird nach Zugabe der Kaliumeisen(III)-cyanidlösung für 15—20 min auf 90° C erhitzt. — *Bei der Bestimmung von Wasserstoffperoxyd* erwärmt man nach $K_3Fe(CN)_6$-Zusatz auf 70—80° C bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung, *bei der Bestimmung des Hydrazins* auf 60° C bis zum Aufhören der N_2-Entwicklung. Die mittleren Fehler liegen für alle Bestimmungen bei etwa 0,5%. Irmgard Schweitzer

Über Vanadin(IV)-acetat als maßanalytischem Reagens für Titrationen in Eisessiglösung berichtet J. Novotný[4]. Das Reagens wird hergestellt, indem man 23,4 g Ammoniummetavanadat durch Glühen in Vanadinsäureanhydrid überführt und dieses mit 12,6 g krist. Oxalsäure und 48 g Eisessig unter ständigem Rühren auf 70° C erwärmt. Nach Aufhören der starken CO_2-Entwicklung trägt man die blaugrün gewordene Masse in 100 ml Eisessig ein und filtriert nach Auflösen durch einen Glasfiltertiegel. Der Titer der Lösung wird manganometrisch in saurer Lösung

[1] Chem. Listy **48**, 1762—1767 (1954) [Tschechisch].

[2] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B,, **50**, 303—310 (1954). Facultad de Ciencias und C.S. de I.C., Madrid (Spanien).

[3] Burriel-Martí, F., F. Lucena-Conde u. S. Arribas-Jimeno: An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B., **50**, 289 (1954); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 301 (1954); vgl. diese Z. **143**, 295 (1954).

[4] Chem. Listy **48**, 1865—1867 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag.

gestellt. Durch Verdünnen mit Eisessig bereitet man 0,1—0,05 m Lösungen. — *Amperometrische (polarometrische) Bestimmung von Chromsäure.* Als Elektroden dienen die rotierende Platinelektrode und die gesättigte Kalomelelektrode. Chromsäure wird in 30 ml einer 0,1 m Ammoniumacetat und 0,5 m Natriumacetat enthaltenden Lösung in Eisessig bestimmt. An die Elektroden wird eine Spannung von + 0,6 V angelegt. Titriert wird mit 0,05 m Vanadylacetatlösung. H. KURTENACKER

Zur Einstellung von Ammoniumvanadatlösungen kann nach D. M. WEST und D. A. SKOOG[1] als *Urtitersubstanz Natriumoxalat* dienen. In über 50% Schwefelsäure enthaltender Lösung wird VO_3^- von Oxalsäure zu VO^{++} reduziert. Man titriert mit Eisenammoniumsulfatlösung und N-Phenylanthranilsäure als Indicator den VO_3^--Überschuß zurück. Die Titrationsergebnisse stimmen mit den bei der Titerstellung mit MOHRschem Salz oder mit Kaliumdichromat erhaltenen Zahlen überein. — *Ausführung.* Man fügt 10 ml der Vanadatlösung (33 g NH_4VO_3 + 100 ml konz. Schwefelsäure im Liter) zu der in 10%iger Schwefelsäure gelösten Einwaage von reinstem Natriumoxalat, fügt vorsichtig 25 ml konz. Schwefelsäure zu, mischt, verdünnt nach einigen Minuten mit Wasser auf 100 ml, kühlt auf Raumtemperatur und titriert mit 0,12 n Lösung von MOHRschem Salz bis zum Auftreten der blauen V^{IV}-Farbe. Dann gibt man einige Tropfen 0,066 m Lösung von N-Phenylanthranilsäure zu und titriert bis zum Farbumschlag purpur-hellgrün zu Ende. Das Volumenverhältnis der Vanadat- gegen die Eisen(II)-lösung wird auf die gleiche Art bestimmt. K. BRODERSEN

Zur Einstellung von Titan(III)-lösungen verwenden R. H. PIERSON und E. ST. CLAIR GANTZ[2] *Kaliumdichromat.* Der Eisengehalt der auf übliche Art hergestellten Titan(III)-lösung führt dabei zu Störungen. Die Verff. empfehlen deshalb, das nahezu eisenfreie Titanhydrid (TiH_2) zur Herstellung der Titan(III)-lösung zu verwenden, das man heute von der Fa. Metal Hydrids, Inc., Beverly, Mass., beziehen kann. In diesem Falle ist nur eine kleine Korrektur für den geringen Eisengehalt anzubringen. Zur Bestimmung des Eisengehaltes versetzt man 40 ml der Titan(III)-lösung mit 80 ml 10%iger Schwefelsäure und einem kleinen Überschuß an $KMnO_4$-lösung. Der unverbrauchte Permanganatrest wird mit einem Überschuß an 20%iger Ammoniumrhodanidlösung entfernt, worauf man das Eisen mit der Titan(III)-lösung in CO_2-Atmosphäre titriert. Das Rhodanid dient dabei als Indicator. K. BRODERSEN

Einen zusammenfassenden Überblick über die Chelatometrie geben A. E. MARTELL und S. CHABEREK[3]. An mehreren Beispielen wird gezeigt, daß Komplexbildner mit mehreren „aktiven" Gruppen (z. B. Äthylendiamintetraessigsäure) wegen der Bildung von 1:1-Komplexen mit Metall-Ionen gegenüber Komplexbildnern mit nur einer „aktiven" Stelle (z. B. NH_3) für Titrationen geeigneter sind. Denn im Äquivalenzpunkt, wo die Konzentration an Komplexbildnern verständlicherweise nicht groß ist, macht sich bei Komplexen, in denen mehrere Moleküle auf 1 Metall-Ion kommen, die Dissoziation störend bemerkbar. Neben NH_3 kommen auch noch zur Sprache die Komplexe mit Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Triaminoäthylamin und CN^--Ionen. Die üblichen Methoden der Endpunktserkennung durch p_H-Effekt oder mit Metallindicatoren werden besprochen. Auch auftretende Änderungen des Redoxpotentials, die dadurch zustandekommen, daß das Metall-Ion in einer Oxydationsstufe einen anders stabilen

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 301—307 (1955). Univ. Stanford, Calif.
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1809—1811 (1954). U. S. Naval Ordnance Test Stat., Inyokern, China Lake, Calif. (USA).
[3] Analyt. Chemistry **26**, 1692—1696 (1954). Clark Univ., Worcester, Mass. (USA).

Komplex bildet als in der anderen Oxydationsstufe und so sich durch Zugabe des Komplexbildners das Gleichgewicht zwischen den beiden Oxydationsstufen des Metalls verschiebt, können zur Endpunktserkennung verwendet werden. Dies tritt besonders bei polarographischen oder potentiometrischen Titrationen mit Chelatbildnern in Erscheinung. Auch bei colorimetrischen Analysen sind die Chelatbildner mit Vorteil verwendbar. K. Brodersen

Der Einfluß von Äthylendiamintetraessigsäure auf die Redoxsysteme Fe^{2+}/Fe^{3+} und Cu^{+}/Cu^{2+} wurde von R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West[1] untersucht. Die Oxydationspotentiale beider Systeme werden durch Komplexon beträchtlich erniedrigt, das Reduktionsvermögen wird also erhöht. Der Effekt nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Die reduzierenden Eigenschaften der beiden Systeme liegen zwischen denen von Zinn(II)- und Titan(III)-chlorid. Eisen(II)- sowie Kupfer(I)-komplexonatlösungen können demnach als Maßflüssigkeiten zur Bestimmung einer großen Zahl von Oxydationsmitteln dienen, z. B. von J, $Cr_2O_7^{2-}$, VO_4^{3-}, Mn^{3+}. Die Verfahren haben aber gegenüber bekannten Methoden keine Vorteile.

A. Kurtenacker

Eine einfache Apparatur zur Ausführung der Karl-Fischer-Titrationen mit elektrometrischer (Dead stop)-Endpunktsbestimmung wird von J. G. van Pelt und H. Keuker[2] an Hand mehrerer Abbildungen beschrieben. Die Apparatur besteht aus einem Holzgestell, auf dem sich die Vorratsflaschen für die beiden Teillösungen des Fischer-Reagenses befinden; die Lösungen werden mittels Gummigebläse in die Büretten gedrückt, aus denen sie in das Titriergefäß abgelassen werden können. Das Titriergefäß mit 120 ml Inhalt besitzt einen eingeschliffenen Stopfen, der normal auch zum Entleeren nicht geöffnet wird. Das Entleeren geschieht durch ein durch den Deckel eingeführtes Heberrohr, das mit Hahn versehen ist und mit Hilfe des Gummigebläses gefüllt werden kann. Außerdem enthält der Deckel die Öffnungen zum Einführen der Bürettenabflüsse und eine Einfüllöffnung für die Probe. Etwa 1 cm über dem Boden des Gefäßes sind im Abstand von etwa 3 cm 2 Platindrähte (0,8 mm ⌀) als Elektroden eingeschmolzen. — Die beiden Teillösungen des Reagenses werden folgendermaßen hergestellt: A. Man mißt 67 ml flüssiges Schwefeldioxyd in einem Meßglas ab, läßt sie langsam in 475 ml auf 0° C gekühltes Pyridin einfließen und fügt 450 ml trockenes Methanol zu. — B. Man löst 30 g trockenes Jod in 1000 ml eines trockenen Gemisches von Benzol-Methanol (3:1). A ist in brauner geschlossener Flasche gut haltbar, der Titer von B nimmt in 32 Tagen um etwa 15% ab. — Die Originalarbeit enthält eine ausführliche Vorschrift zur Durchführung der Wasserbestimmung. A. Kurtenacker

Nephelometrische Bestimmungen. E. H. Vogelenzang[3] untersucht einige Faktoren, die die *Genauigkeit nephelometrischer Bestimmungen* beeinflussen, wie Teilchengröße, Lösungsmittel, Löslichkeit. Er berichtet dabei über einige neue Reagentien zum Nachweis geringer Mengen. Um die Unsicherheit der unterschiedlichen Kristallbildung auszuschließen, wird ein Reagens verwendet, welches bereits genügend Keime günstiger Größe enthält. — *Reagens für Barium.* Zu 10 ml 95%igem Alkohol gibt man unter Rühren 1 Tropfen 0,3 n $Ba(OH)_2$-Lösung und 1 ml 4 n Schwefelsäure. 2 ml der Reagensmischung, die nur einige Stunden haltbar ist, fügt man zu 10 ml der Probelösung. — *Reagens für Calcium.* 15 ml 0,5 n Ammoniumoxalatlösung versetzt man mit 10 ml Wasser, 25 ml Alkohol und 50 ml einer $CaCl_2$-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 107—114 (1955). Univ. Birmingham (Engl.).

[2] Chem. Weekbl. **1955**, 97—99 [Holländisch]. N. V. Philips-Roxane, Pharmac.-Chem. Ind. „Duphar", Weesp (Holland).

[3] Pharmac. Weekbl. **90**, 138—144 (1955). Univ. Leiden (Holland).

Lösung mit 10 mg Ca/Liter. 1 ml dieser Mischung gibt man zu 5 ml der schwach essigsauren Probelösung. Die Vergleichstrübung wird erhalten durch Mischen von 1 ml Reagens mit 5 ml einer Lösung mit 10 mg Ca/Liter. Entsprechend werden die Vergleichstrübungen bei den folgenden Reaktionen gewonnen. — *Reagens für Magnesium.* Man mischt 10 ml 0,5 n Na_2HPO_4-Lösung mit 10 ml 2 n Ammoniumchloridlösung, 10 ml 10%igem Ammoniak und 30 ml Wasser und gibt unter Rühren 40 ml Alkohol und 50 ml einer Lösung mit 10 mg Mg/Liter hinzu. 5 ml der ammoniakalischen Probelösung versetzt man mit 1,5 ml der Reagensmischung. — *Reagens für Kalium.* Eine Lösung von 5 g Kobaltnitrat und 1,5 ml 50%iger Salpetersäure in 100 ml Wasser gibt man zu einer Lösung von 30 g $NaNO_2$ in 80 ml H_2O. Man dekantiert die klare Lösung ab und mischt 10 ml davon mit 10 ml einer Lösung mit 20 mg K/Liter und 250 ml Alkohol. 2,5 ml der Mischung setzt man zu 5 ml der essigsauren Analysenlösung. *Reagens für Sulfat.* 15 ml 0,5 n Bariumnitratlösung versetzt man mit 15 ml Wasser, 20 ml Alkohol und 50 ml einer Lösung mit 10 mg SO_4/Liter. 1 ml des Reagenses fügt man zu 5 ml der essigsauren Probelösung. — Mit Lösungen bekannten Gehaltes werden Eichwerte festgelegt. G. Denk

Anwendung des Ringofens in der Tüpfelcolorimetrie. H. Weisz[1] macht weitere Angaben über die von ihm bereits früher[2] beschriebene Technik der colorimetrischen Bestimmungen nach der Ringofenmethode. Die Durchführung des Verfahrens wird am Beispiel der *Eisenbestimmung als Berlinerblau* in allen Einzelheiten ausführlich dargelegt. Weiter werden die bei colorimetrischen Bestimmungen von *Nickel mit Dimethylglyoxim*, *Kobalt mit α-Nitroso-β-naphthol* und *Kupfer mit Benzoinoxim* erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt. Sie lassen durchweg eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Sollwerten und gefundenen Werten erkennen. Schließlich wird an 2 Beispielen die Methodik der Entfernung störender Ionen beschrieben (bei der Fe-Bestimmung wird das störende Cu als CuS in der Mitte des Tropfens fixiert; bei der Ni-Bestimmung wird das störende Fe aus dem bereits entwickelten Ring mit Tartratlösung entfernt). A. Kurtenacker

Das Verhalten von 5-Methyl-7-nitroso-8-oxychinolin gegenüber Metall-Ionen hat R. G. W. Hollingshead[3] studiert. Ebenso wie bei „Oxin" selbst und bei bisher bekannten Derivaten des Oxins ist die Selektivität schlecht, die Empfindlichkeit der Nachweise ist jedoch besser als bei allen anderen Derivaten. Die größte Empfindlichkeit wird bei Hg^{II} mit $p_L = 5{,}5$ bei p_H 5,3 erhalten (p_L ist = — log Grenzkonzentration in Grammäquivalenten je Liter[4]). Al^{+++}, Cd^{++}, Ce^{4+}, Cr^{++}, Co^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Ga^{+++}, Pb^{++}, Mg^{++}, Hg_2^{++}, Ni^{++}, Tl^{+}, VO_3^{--} ergeben bei p_H 5,3 mittlere p_L-Werte von etwa 4,2—4,8; bei Zn^{++} beträgt der p_L-Wert etwa 5,3, während bei Cu^{++} und Ce^{+++} nur p_L-Werte von etwa 3,2 erhalten werden. Bei p_H 8,35 werden im allgemeinen geringere Empfindlichkeiten erhalten, während bei p_H 13,1 mit Al^{+++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Ga^{+++}, Pb^{++} und VO_3^{--} keine Fällungen erhalten werden und die Empfindlichkeiten für die anderen Metalle noch weiter sinken. K. Brodersen

Über mögliche analytische Anwendungen von 7-Allyl-oxin und Derivaten berichtet R. G. W. Hollingshead[5] in einer vorläufigen Mitteilung. 7-Allyl-oxin hat

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 785—794. Techn. Hochsch. Wien.

[2] Weisz, H.; Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 140, 376, 460; vgl. diese Z. **145**, 31, 32 (1955).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 201—210 (1955). Brit. Drug Houses, Ltd., Poole, Dorset (England).

[4] Irving, H., E. J. Butler and M. F. Ring: J. chem. Soc. (London) **1949**, 1489.

[5] Research (London) 8, Suppl. Nr. 2, S 9—S 10 (1955). Brit. Drug Houses Ltd., Poole, Dorset (England).

nahezu dasselbe Verhalten gegenüber Metallsalzen wie Oxin. Es ist auch keine Erhöhung der Empfindlichkeit der Reaktionen festzustellen. Gefällt werden Al, Cu, Zn, Ni, Ga, In und Mg (das letzte nur in alkalischer Lösung). 7-Allyl-5-nitroso-oxin zeigt keine Erhöhung der Selektivität, aber eine erhöhte Empfindlichkeit. Magnesium wird schon in saurer Lösung (p_H 5,3) gefällt. Für Kupfer liegt die Nachweisgrenze zwischen 0,4 und 0,3 ml 0,00001 m Metallsalzlösung in einem Volumen von 7 ml. Das entspricht einem p_L von 6,2—6,4. — Darstellungsmethoden für *7-Allyl-5-nitroso-oxin* und *7-Dibrom-allyl-5-brom-oxin* werden beschrieben.

A. Kurtenacker

Einige Anwendungen des Thiocarbohydrazids, welches wahrscheinlich die Formel $S{=}C(NH{-}NH_2)_2$ hat, in der analytischen Chemie, beschreiben Cl. Duval und T. Ba Loc[1]. Das Reagens, welches mit einer großen Anzahl anorganischer Ionen und organischer Verbindungen teils gefärbte Lösungen, teils Niederschläge liefert, eignet sich u. a. zur *Trennung des Molybdäns von Wolfram und Uran* und zu seiner Bestimmung, sowie zur *Analyse von Aldehyden. — Mit Molybdatlösungen* entsteht bei p_H 2,0 noch bei einer Verdünnung p_D 4,6 ein brauner Niederschlag, der nach der Filtration mit 10%iger Salzsäure gewaschen und dann bei 500° C zu MoO_3 verglüht und gewogen werden kann. Er kann aber auch mit einer Mischung aus Aceton und n-Butanol (1:2) ausgeschüttelt werden, wodurch ebenfalls eine Trennung von Mo und W möglich ist. Die braune Lösung kann bei Mengen über 15 μg Mo/ml colorimetrisch bei $\lambda = 400$ mμ gemessen werden. — *Mit Aldehyden* gibt Thiocarbohydrazid gelb- oder rotgefärbte Hydrazone. Da die Fällung quantitativ ist und die Niederschläge gut filtrieren, lassen sich einige Aldehyde, wie *Formaldehyd, Acetaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Salicylaldehyd und Furfurol* auf diese Weise gravimetrisch bestimmen. G. Denk

Zur Trennung und Identifizierung der Elemente der 2. Gruppe (H_2S-Gruppe) kocht P. Heath[2] den H_2S-Niederschlag mit konz. Salzsäure, wobei Sb, Bi, Sn, Pb und Cd in Lösung gehen. Den Rückstand wäscht man mit kalter konz. Salzsäure, löst ihn in Königswasser, macht die Lösung nach dem Verdünnen ammoniakalisch, fällt *Arsen* als Ammoniummagnesiumarsenat und identifiziert es mit Ammoniummolybdat. In einem Teil des Filtrats wird *Kupfer* mit $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung, in einem anderen Teil *Quecksilber* mit $SnCl_2$- oder KJ-Lösung nachgewiesen. Aus der salzsauren Lösung der H_2S-Fällung wird mit konz. Schwefelsäure *Blei* ausgeschieden und in einem Teil des Filtrats auf *Zinn* geprüft. Ist Sn vorhanden, oxydiert man mit Bromwasser, kocht das überschüssige Brom weg, macht ammoniakalisch und sättigt mit Schwefelwasserstoff, wobei *Bi und Cd* wieder ausgeschieden werden, während *Sn und Sb* gelöst bleiben. Die Elemente können dann in üblicher Weise nachgewiesen werden. G. Denk

Die Bedeutung der Kristallmorphologie und der Kristalloptik für die qualitative Mikroanalyse wird von H. Juráný[3] an Hand zahlreicher Beispiele erläutert. Die morphologisch-kristalloptische Methode ermöglicht winzige Mengen Substanz eindeutig zu identifizieren; Trennungen können dabei oft vermieden werden. Die Arbeitsweise ist einfach, die erforderlichen kristallographischen und kristalloptischen Kenntnisse kann man rasch erarbeiten. Verf. weist auf die Notwendigkeit hin, in der Literatur fehlende Angaben über Kristalleigenschaften zu ergänzen und solche Eigenschaften bei Auffindung neuer Stoffe oder Nachweisreaktionen mehr als bisher zu berücksichtigen. A. Kurtenacker

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **240**, 1097—1099 (1955).
[2] Analyst (London) **79**, 781—783 (1954). Techn. College, Dagenham, Essex.
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 146—152.

Die Aufgaben und Methoden der Spurenanreicherung behandelt eine zusammenfassende Arbeit von H. Specker und H. Hartkamp[1]. Die Verff. sehen die Aufgabe der Spurenanreicherung darin, das Konzentrationsverhältnis zwischen Spuren und Hauptbestandteilen und die absolute Menge der zur Analyse gebrachten Spurenelemente zu erhöhen. Sie erläutern zunächst den schematischen Gang der Anreicherung und die Begriffe Trennfaktor und Anreicherungsfaktor und gehen dann auf die Beeinflussung der Trennverfahren durch Auswahl geeigneter Reagentien, Lösungsmittel, durch komplexe Maskierung usw. ein. Im folgenden Abschnitt werden Anreicherungsverfahren mittels Ionenaustausch, Chromatographie, Verteilung (Ausschüttelung) und Spurenfällung unter Angabe zahlreicher Beispiele aus der Literatur abgehandelt. Am Schluß werden Richtlinien für die praktische Durchführung, Reinigung der Reagentien, Auswahl der Arbeitsgeräte usw. gegeben. H. Specker

Die Identifizierung von kleinsten Teilchen in der Luft mit Durchmessern von 1 μ und darunter hat für die Meteorologie große Bedeutung. In der letzten Zeit sind Verfahren für diesen Zweck empfohlen worden, auf die kurz hingewiesen sei. K. B. Seely[2] verwendet zum Nachweis von Chloridteilchen dünne Gelatine-Glycerinfilme, die mit Quecksilber(I)-fluorsilicat als sehr empfindlichem Chloridreagens imprägniert sind. Chloridteilchen geben auf dem Film Tüpfel („halos"), die etwa 9mal so groß sind als die die Reaktion auslösenden Chloridteilchen. Es können unter dem Mikroskop mit Dunkelfeldbeleuchtung noch Teilchen von 0,2 $\mu\varnothing$ nachgewiesen werden, die eine Masse von 10^{-14} g besitzen. F. D. Pidgeon[3] untersucht den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Beschaffenheit und Größe der „halos". J. D. Lodge und H. M. Fanzoi[4] dehnen das Verfahren auf den Nachweis von Ca^{2+}, NO_3^- und SO_4^{2-} aus. J. P. Lodge[5] verwendet an Stelle der Gelatinefilme solche aus Millipore (Lovell Chemical Co., Watertown, Mass.), einem Membranfilter, das Teilchen bis zu 0,2 $\mu\varnothing$ herab zurückhält. Zur Entwicklung werden die Filter, durch welche man die Luft durchgesaugt hat, in Reagenslösungen getaucht. Es werden passende Reagentien zum Nachweis von NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Halogen-, Sulfat-, Nitrat-Ion angegeben. Die erhaltenen Tüpfel werden wieder unter dem Mikroskop bei Dunkelfeldbeleuchtung beobachtet. — Wegen der Einzelheiten der Nachweismethoden muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. A. Kurtenacker

Über die Beständigkeit sehr verdünnter Lösungen von Uranyl-, Blei- und Thoriumnitrat stellte R. G. Milkey[6] Versuche an. Lösungen dieser Art werden als Standards bei Spurenbestimmungen benötigt. — Zu den Versuchen wurden Lösungen der drei Salze mit Gehalten von 0,1—1000 μg Metall-Ion je Milliliter mit Salpetersäure oder Ammoniak auf definierte p_H-Werte gebracht und dann in verschlossenen Glas- oder Polyäthylenflaschen etwa 2,5 Monate aufbewahrt. Nach dem Öffnen der Flaschen wurde der Metallgehalt mit empfindlichen Methoden bestimmt. Als allgemeine Regel gilt, daß Gehaltsabnahmen nur bei p_H-Werten festzustellen sind, die gleich oder größer sind als jene, bei welchen Hydrolyseprodukte auszufallen beginnen. Der Ersatz der Glasflaschen durch Polyäthylenflaschen bringt keine vermehrte Beständigkeit der Lösungen. Der ursprüngliche Gehalt kann auch durch heftiges Schütteln nicht wiederhergestellt werden. A. Kurtenacker

[1] Angew. Chem. **67**, 173—178 (1955). Inst. f. Spektrochemie und angew. Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 576—579 (1952). Inst. Mining, Technol., New Mexiko.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1832—1835 (1954). Univ. Chicago, Ill. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1829 (1954). Univ. Chicago, Ill. (USA).

[5] Analyt. Chemistry **26**, 1829—1831 (1954). Univ. Chicago, Ill. (USA).

[6] Analyt. Chemistry **26**, 1800—1803 (1954). Geolog. Survey, Washington D. C.

Anwendung statistischer Methoden auf Analysendaten. P. D. LARK[1] bespricht die Anwendung des Prinzips der kleinsten Quadrate auf Analysenergebnisse. Liegen mehrere Analysendaten über einen genügend großen Konzentrationsbereich vor, so ist es möglich, sowohl die systematischen als auch die zufälligen Fehler zu errechnen und zu eliminieren. G. DENK

Die Verfahren der Substanztrennung durch Verteilung behandelt E. HECKER[2] in einem Übersichtsartikel. Nach Erläuterung der theoretischen Grundlagen geht der Verf. zunächst auf die für die Trennungen im analytischen Maßstab wichtigen diskontinuierlichen Verfahren der multiplikativen Verteilung ein. Im Zusammenhang mit dem bekannten CRAIG-Verfahren beschreibt der Verf. die von ihm für den routinemäßigen Gebrauch im Laboratorium entwickelten Apparaturen genau und erläutert ihre Anwendung und Leistung an Beispielen (Trennung von Vitamin B_6 und Benzamid, Isolierung von Diphensäure aus einem Harz). Die MARTIN-SYNGE-Verteilung wird an Hand der Apparatur von A. KEPES[3] behandelt und ihre Leistung am Beispiel der Trennung mehrerer α-Aminosäuren gezeigt. Die zweite Gruppe der Trennungsverfahren, nämlich die kontinuierlichen Verfahren der multiplikativen Verteilung gestatten die Trennung großer Substanzmengen und kommen hauptsächlich für die Reindarstellung empfindlicher Stoffe (Antibiotica) im präparativen Maßstab in Betracht. Die Verfahren werden am Beispiel der O'KEEFFE-Verteilung ausführlich besprochen. A. KURTENACKER

Zur Mikrobestimmung von Flüssigkeitsgemischen mit Hilfe der kritischen Mischungstemperaturen verwenden R. FISCHER und F. KOLMAYR[4] den KOFLERschen Mikroschmelzpunktsapparat. Man erhält als Temperaturwert immer das Maximum des Mischungslückendiagramms[5]. Untersucht werden die binären Gemische: Benzoesäure in Benzaldehyd, Zimtsäure in Zimtaldehyd, Tetrachlorkohlenstoff in Chloroform, Nitrobenzol in Benzaldehyd, Schwefelkohlenstoff in Benzol, Dipropylenglykol in Diäthylenglykol und Propylenglykol in Glykol, ferner das ternäre Gemisch Glycerin—Glykol—Wasser unter Mitverwendung des Brechungsindexes. Benötigt werden nur Bruchteile eines Milligramms; es ist keine Wägung notwendig; die Bestimmung ist schnell durchzuführen. A. SCHLEICHER

Zerkleinern der Analysensubstanz. Um beim Zerkleinern eine Verunreinigung der Analysensubstanz (Pflanzenproben) durch fremde Elemente aus dem Mahlgerät zu vermeiden, haben A. E. KRETSCHMER jr. und J. W. RANDOLPH[6] eine Walzenmühle konstruiert, deren Walzen aus Nylon bestehen (Abb. im. Orig.). Das Nylon enthält nur sehr kleine Metallmengen (Mo, Fe, Cu), insgesamt nur wenige Zehntel Prozente. Die dadurch maximal zu erwartende Verunreinigung der Probe ist sehr klein. A. KURTENACKER

Die Konstruktion einer widerstandsfähigen Torsionswaage für mikroanalytische Zwecke beschreibt I. GRAHAM[7]. Bei einer zulässigen Maximalbelastung von 0,5 g können die Wägungen auf $\pm$ 10 μg genau ausgeführt werden, was etwa der Empfindlichkeit der üblichen Mikrowaagen entspricht. Die neue Waage ist leicht zu bedienen und kann aus käuflichen Materialien verhältnismäßig einfach hergestellt

---

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1712—1715 (1954). Univ. Technol., Sidney, (Austr.).
[2] Österr. Chemiker-Ztg. **56**, 3—11 (1955). Max-Planck-Inst. Biochem., Tübingen.
[3] Bull. Soc. Chim. biol. **35**, 1243 (1953).
[4] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 8—10 (1955). Univ. Graz.
[5] FISCHER, R., u. J. HORNER: Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 386.
[6] Analyt. Chemistry **26**, 1862 (1954). Univ. Belle Glade, Fa. (USA).
[7] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 746—759. National Gallery, London W. C.

werden. Der Waagebalken besteht aus Phosphorbronze. An dem Balken ist ein kleiner beleuchteter Spiegel mit Fadenkreuz befestigt, dessen Lage mittels Fernrohr abgelesen werden kann. In der Originalarbeit ist der Aufbau der Waage in allen Einzelheiten an Hand zahlreicher Abbildungen beschrieben.

A. KURTENACKER

Die Verwendung von anorganischem Filtrierpapier, das aus feinen Quarzfäden hergestellt ist, haben T. S. MA, I. KAIMOWITZ und A. A. BENEDETTI-PICHLER[1] versucht. Sie verwenden das Material in Gestalt von Filterstäbchen, Filterröhrchen und GOOCH-Tiegeln. Versuche mit Quarzfaserpapier (der Hurlbut Paper Co., South Lee, Mass.) erweisen dessen Verwendbarkeit auch bei höheren Temperaturen. Es ist schwieriger zu handhaben als Glasfaserpapier. Dieses gestattet aber nur Temperaturen bis zu 500° C, während jenes solche bis zu 1100° C zuläßt. Zur Prüfung der Quarzfilter wurden Bestimmungen von Chlor als AgCl sowie von Schwefel als $BaSO_4$ ausgeführt und zwar in der Form von Filterstäbchen, von Filterröhrchen wie auch im GOOCH-Mikrotiegel aus Platin oder Porzellan. Ausgewogen wurde in den drei Filterformen rund 2,5 mg AgCl und 2,1 bis 2,2 mg $BaSO_4$ bei guter Übereinstimmung der Ergebnisse. Der GOOCH-Mikrotiegel ist dem NEUBAUER-Tiegel überlegen.

A. SCHLEICHER

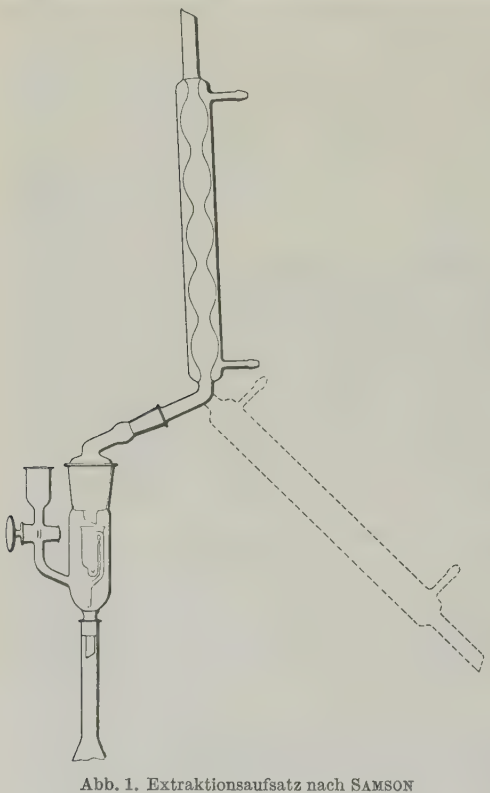


Abb. 1. Extraktionsaufsatz nach SAMSON

Eine automatische Pipette für Serienanalysen entwickelte E. JAHN[2]. Die Flüssigkeit wird durch ein Handgebläse aus der Vorratsflasche in das Meßgefäß gedrückt, welches, wenn es gefüllt ist, durch ein Schwimmerventil nach oben verschlossen wird. Die beim Füllen entweichende Luft drückt die Flüssigkeit aus einem zweiten, schon vorher gefüllten Meßgefäß ins Freie. Durch Umstellen eines T-Hahnes können die beiden Meßgefäße abwechselnd gefüllt und entleert werden.

G. DENK

Ein einfacher Extraktionsaufsatz für Serienanalysen wird von S. SAMSON[3] beschrieben. In das Extraktionsgefäß (Abb. 1) kommt etwas Glaswolle, darauf die

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 648—652. Univ. New York (USA).

[2] Chemiker-Ztg. **1955**, 12—14. Duisburg-Hamborn.

[3] Chem. Weekbl. **1955**, 67 [Holländisch]. Landbouwproefstation & Bodenkundig Inst. T. N. O., Groningen (Holland).

Substanz. Eine Filterhülse ist nicht notwendig. Man extrahiert unter Rückfluß wie üblich, dreht dann den Kühler nach unten und destilliert das Lösungsmittel (z. B. Äther) ab. Die Extraktionen können nahe bei dem Siedepunkt des betreffenden Extraktionsmittels durchgeführt werden. A. KURTENACKER

Titrierautomaten. *Eine halbautomatische Apparatur zur Mikrotitration von* ungefähr 1 mg oder unter Umständen von 5mal geringeren Mengen Substanz von mittleren Äquivalentgewicht 300 wurde von W. SIMON, E. KOVÁTS, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN und E. HEILBRONNER[1] entwickelt. Die Bürette ist eine waagrecht liegende Capillare von etwa 200 μl Meßvolumen (Skalenlänge 50 cm) mit rechtwinklig abgebogenem, in die Spitze ausgezogenem Ende, das in die zu titrierende Lösung taucht. Zur Erreichung eines konstanten Vorschubs der Titrierflüssigkeit wird Quecksilber aus einem Niveaugefäß durch eine thermostatierte Polarographencapillare in die Bürette eingepreßt. Die Geschwindigkeit ist dann nur von der Höhendifferenz zwischen dem Quecksilberspiegel und dem oberen Ende der Polarographencapillare abhängig. Als Meßelektrode dient eine Glaselektrode vom Typus der Napfelektroden, die gleichzeitig das Titrationsgefäß ist. Die Elektrode ist zur Konstanthaltung der Temperatur (25 $\pm$ 0,1° C) mit einem Wassermantel umgeben, der auch gegen kapazitive Einflüsse abschirmt. Die Kalomelbezugselektrode besitzt einen durch eine Glaswand in 2 parallele Kanäle geteilten Schnabel; der eine ist mit einem Keramikdiaphragma abgeschlossen. Durch den anderen Kanal leitet man Stickstoff, der mit dem Lösungsmittel gesättigt ist. Er dient zum Rühren des Meßgutes. Die Prüfung der Meßkette erfolgt mit Pufferlösung. Die Abweichungen dürfen nicht mehr als 0,04 p_H-Einheiten betragen. Als Meßgerät dient ein p_H-Meter. Der zugehörige Adapter gestattet beliebige Wahl des Vorzeichens der vom p_H-Gerät abgegebenen Spannung sowie Wahl der Empfindlichkeit und Nullpunktseinstellung des Schreibers. Zur Temperaturkonstanthaltung wird ein Umwälzthermostat verwendet. Die Titration der Säuren nimmt man mit 0,1 n Tetramethylammoniumhydroxydlösung vor, die alkali- und kohlensäurefrei sein muß (aus Tetramethylammoniumbromid und Ag_2O hergestellt). Den Titer der Lösung ermittelt man mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylrot und stellt auf die erwünschte Normalität durch Verdünnen ein. Die unter Stickstoff aufbewahrte Meßlösung behält ihren Titer während mehreren Monaten unverändert bei. Das Lösungsmittel besteht aus 20 Gew.-% Wasser und 80 Gew.-% Methylcellosolve. Vor jeder Messung wird die Glaselektrode gegen eine 0,05 m Monokaliumphthalatlösung (p_H 4,00) geeicht. Die Einwaage löst man in 1 ml Lösungsmittel. Zur Titration schaltet man den Papiervorschub des Schreibers ein und läßt Maßflüssigkeit zufließen. Als Beispiel wird die Titration von Benzoesäure genau beschrieben. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit der neuen Apparatur und ihrer Arbeitsweise führten die Verff. eine umfassende statistische Analyse durch. Sie zeigt in 95% aller Messungen maximale Fehler der Einzelbestimmung von $\pm$ 0,07 Einheiten für den p_K-Wert und $\pm$ 4% für das Äquivalentgewicht. H. FREYTAG

Einen automatischen Titrierapparat für mikrobiologische Versuche, der auch die Ergebnisse aufzeichnet, beschreiben CH. H. EADES, jr., B. P. MCKAY, W. E. ROMANS und G. P. RUFFIN[2]. Mit Hilfe des Apparates können 225 Proben aufeinanderfolgend titriert werden, wobei die Ergebnisse auf weniger als 1% reproduzierbar sind und eine Genauigkeit von wenigstens 97% erreichen. Der Apparat kann nach passenden Abänderungen auch für Untersuchungen an Vitaminen, Aminosäuren sowie für Säure-, Base- und Oxydations-Reduktions-Titrationen dienen. — Der Apparat besteht aus einem p_H-empfindlichen, elektronischen Kontroller, einer Glas-Kalomel-

[1] Helv. chim. Acta **37**, 1872—1885 (1954). Techn. Hochsch. Zürich (Schweiz).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 123—127 (1955). Univ. Memphis, Tenn. (USA).

elektrode, einer Vorrichtung zum Zuführen und automatischem Wechseln der Proben, einem durch Solenoid betätigten Polystyrolventil, einem automatischen Registriergerät und elektronischen Manometern zur Aufrechterhaltung von konstantem Druck des Stickstoffs, der zur Betätigung des Alkalizuflusses für die Titration und für das Rühren der Proben während der Titration benötigt wird. Die verschiedenen Teile des Apparates werden genau beschrieben, mehrere Abbildungen veranschaulichen den Gesamtapparat und einzelne Teile davon.

A. KURTENACKER

Über Beobachtungen an einem automatischen Titriergerät berichten J. HASLAM und D. C. M. SQUIRRELL[1]. Es handelt sich um ein in England hergestelltes Gerät der Fa. Electronic Instruments, Ltd., Richmond. Die Verff. haben sehr gute Erfahrungen bei fast allen Arten von Titrationen mit dem Gerät gemacht und wollen auf die großen Möglichkeiten bei der Verwendung solcher Geräte bei Reihenanalysen hinweisen. Geprüft wurden alkalimetrische Bestimmungen von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, argentometrische Bestimmungen von Chloriden, Bromiden und Jodiden, die jodometrische Bestimmung von Kaliumpermanganat und die automatische Konstanthaltung des p_H-Werts bei der Fluoridbestimmung mit Thoriumnitratlösung.

K. BRODERSEN

Eine automatische, selbstregistrierende Apparatur für potentiometrische Titrationen beschreiben W. NEUDERT und H. RÖPKE[2]. Die Apparatur besteht aus dem Dosiergerät („Bürette" mit Vorratsgefäß), dem Titriergefäß, registrierendem p_H-Meter als Meßverstärker, Punktschreiber, Rührer usw. Die Apparatur ist im Original in allen Einzelheiten dargelegt. Zur Ausführung automatischer, differentieller, potentiometrischer Titrationen schaltet man 2 solcher Geräte gegeneinander. Verwendet man als Rührer einen Platindraht (rotierende Platinelektrode), so ist die Apparatur auch für amperometrische Titrationen brauchbar. Die Genauigkeit der automatischen Titrationen liegt bei $\pm$ 1%. Die Durchmesser der Capillaren der Bürette sind so dimensioniert, daß die Auslaufgeschwindigkeit 0,01—0,02 ml/30 sec beträgt. Der Punktschreiber ist so eingestellt, daß alle 30 sec ein Punkt geschrieben wird. Auf exakte Dosierung und Synchronisierung des Punktschreibers wird sehr geachtet. Bei Titrationen mit 0,01 n Maßlösungen, die gut filtriert sein müssen wegen der Verstopfungsgefahr der Capillaren des Dosiergerätes, erhält man bei Einwaagen von 0,25—2 mg von Substanzen mit einem Äquivalentgewicht von 50—200 etwa 50 geschriebene Punkte, die gut ausreichen zur Endpunktserkennung.

K. BRODERSEN

Automatisch registrierendes p_H-Gerät. J. B. NEILANDS und M. D. CANNON[3] beschreiben die Konstruktion eines Geräts, das die automatische Aufnahme von acidimetrischen Titrationskurven, also die Bestimmung von Dissoziationskonstanten gestattet, mit dem aber gleichzeitig nach einer einfachen Umschaltung auch automatische Titrationen bei konstantem p_H-Wert ausgeführt werden können, die insbesondere bei Untersuchungen auf dem Gebiet der Enzymchemie erwünscht sind, wenn beispielsweise die Kinetik hydrolytischer Spaltungen durch Enzyme bei konstantem p_H-Wert untersucht werden soll. Die im Verlauf des Versuchs zur Aufrechterhaltung des p_H-Wertes erforderliche Menge des Titriermittels, die laufend registriert wird, zeigt dann die Reaktionsordnung an. Im einzelnen muß auf die eingehende und umfangreiche Beschreibung der Konstruktion im Original verwiesen werden.

K. CRUSE

[1] Analyst (London) **79**, 689—696 (1954). Imper. Chem. Ind., Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England).

[2] Chemie-Ing.-Techn. **27**, 205—209 (1955). Schering AG, Berlin-West.

[3] Analyt. Chemistry **27**, 29—33 (1955). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

Die Quecksilber-Quecksilber(I)-acetatelektrode stellt nach E. Scarano und A. Ceglie[1] eine sehr leistungsfähige Indicatorelektrode bei Neutralisationstitrationen *in wasserfreier Essigsäure* dar, wenn sie an Stelle einer Glaselektrode über eine Brücke mit (gesätt.) KCl-Agar gegen eine gesätt. Kalomelelektrode geschaltet wird. Zu ihrer Herstellung wird am besten ein Goldblech von 2—3 mm Durchmesser in alkalischer KCN-Lösung mindestens 5 min bei 4 V anodisch polarisiert, mit Wasser gewaschen, einige Minuten in saurer Quecksilber(I)-nitratlösung verquecksilbert (4 V) und dann mit Eisessig gewaschen. Anschließend wird 1—2 min als Anode geschaltet bei 4 V in 1 n Essigsäurelösung elektrolysiert, wobei die Elektrode sich mit einer weißen, homogenen, weichen Acetatschicht überzieht. Nach Waschen mit Eisessig ist die Elektrode betriebsbereit. Zur Messung muß die Einstellung eines stabilen Potentials abgewartet werden, was höchstens 1 bis 5 min dauert. Ohne Erneuerung kann die Elektrode höchstens für 5 Titrationen verwendet werden. Beschädigung der Oberfläche verursacht veränderte Potentialeinstellung, die im übrigen auch von der Dicke der Acetatschicht abhängt. Als Testversuch wird die Einstellung einer Überchlorsäurelösung mit Kaliumhydrogenphthalatlösung beschrieben. K. Cruse

Über die Sauerstoffelektrode gibt H. R. Gersmann[2] eine Literaturübersicht unter besonderer Berücksichtigung der einschlägigen Theorie. Die Sauerstoffelektrode ist zu pH-Messungen und zu potentiometrischen Titrationen brauchbar. A. Kurtenacker

IV. Spezielle analytische Methoden

3. Auf Pharmazie bezügliche

Zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Ölen in alkoholischen Tinkturen schlägt C. Risch[3] die Messung der beim Verdünnen mit Wasser entstehenden Trübung vor. Es werden je nach Ölgehalt 2,5—20 ml Tinktur (in folgenden mit a bezeichnet, die Mengen sind für die gebräuchlichen Tinkturen in einer Tabelle zusammengestellt) verwendet. Man löst in einem trockenen 100 ml-Meßzylinder a/2 g Kaliumnitrat in 2a ml dest. Wasser, überschichtet die auf Raumtemperatur (17 bis 20° C) gebrachte Lösung vorsichtig mit a ml Tinktur und mischt durch 3maliges ruckartiges Schütteln. Nach genau 5 min langem Stehen wird rasch mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt, 3mal geschüttelt und 10 min lang stehengelassen. Nun wird mit 2 ml Liq. Kali caustici DAB 6 unterschichtet, 3mal geschüttelt und 20 min stehengelassen. Von einem gegebenenfalls entstandenen Bodensatz (z. B. bei Tct. Salviae) wird abgegossen. Die wiederum 3mal geschüttelte Flüssigkeit wird in ein bereits früher[4] beschriebenes Diaphanometer gebracht, wo man ihre Durchsichtigkeit mißt. Aus einer dem Original beigegebenen Kurventafel lassen sich die der festgestellten Schichthöhe entsprechenden Ölgehalte ablesen. Enthalten die Tinkturen neben den ätherischen Ölen Harze oder fette Öle, so wird zunächst nach der beschriebenen Methode die Gesamttrübung bestimmt. Dann werden a ml Tinktur im Wasserbad abgedampft und weiter erhitzt, bis der Rückstand geruchlos geworden ist. Nun wird mit verdünntem Weingeist (DAB 6) wieder auf a ml aufgefüllt und, nachdem der Abdampfrückstand wieder in Lösung gegangen ist, was unter Zuhilfenahme eines

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 292—299 (1955). Univ. Rom (Italien).
[2] Chem. Weekbl. **1955**, 109—114 [Holländisch].
[3] Pharmazie **9**, 711—713 (1954). Berlin-Charlottenburg, Westendallee 92d.
[4] Risch, C.: Pharmaz. Ztg. **77**, 302 (1932); vgl. diese Z. **98**, 73 (1934).

Gummischabers durchgeführt wird, die Bestimmung der Trübung erneut vorgenommen. Die Differenz beider Werte ergibt den Gehalt der Tinktur an ätherischem Öl. Bei vorwiegend harzhaltigen Lösungen, wie Tinct. Guajaci, -Benzoes, -Myrrhae u. a. versagt die Methode. K. Söllner

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Triterpensäuren in Labiaten haben C. H. Brieskorn und M. Briner[1] ausgearbeitet. Sie machen sich dabei die bekannte Erscheinung zunutze, daß Triterpene mit Chlorsulfonsäure eine dunkelviolette Lösung ergeben. Die Färbung ist zwar sehr unbeständig; aber auf Zusatz von Wasser entsteht ein wasserunlösliches Reaktionsprodukt, welches sich in organischen Lösungsmitteln mit goldgelber Farbe auflöst und während 60 min fast unverändert bleibt. Die Begleitstoffe der Triterpene in den Pflanzen geben diese Reaktion nicht. Gegenüber der bisher üblichen gravimetrischen Methode fanden die Verff. nach der colorimetrischen bei der Untersuchung von Pflanzen um relativ +11 bis —14% abweichende Werte. — *Ausführung.* Aus 0,1 –0,8 g von der zu untersuchenden Droge entfernt man Cuticulawachse, Harze und Pflanzenfarbstoffe mit warmem Petroleumbenzin (Kp 45—60° C). Danach extrahiert man mit siedendem Methanol, bis sich dieses nicht mehr färbt, und verdünnt mit Methanol auf 50 oder 100 ml. Je 25 bzw. 50 ml Methanollösung pipettiert man in zwei Rundkölbchen und läßt sie auf dem Wasserbad eindampfen. Nach gutem Kühlen gibt man zu den trockenen Rückständen je 1 ml Chlorsulfonsäure und schwenkt um. Man kühlt außen mit Eiswasser und versetzt nach genau 5 min tropfenweise und unter ständiger Kühlung mit je 10 ml gekühltem Wasser, wobei sich grüngefärbte Reaktionsprodukte bilden. Den Inhalt des ersten Rundkölbchens schüttelt man so oft mit je 3—4 ml Chloroform aus, wie sich dieses noch gelb färbt, verdünnt die vereinigten und filtrierten Extrakte mit Chloroform auf 25 oder bei starker Färbung auf 50 ml und mißt die Farbstärke, welche von dem triterpenoiden Umwandlungsprodukt und von Begleitstoffen herrührt. Um letztere zu bestimmen, filtriert man den Inhalt des zweiten Kölbchens durch ein Papierfilter, wäscht mit 80° C warmem Wasser quantitativ aus, extrahiert die wäßrige Lösung mit Chloroform und ermittelt auch deren Farbstärke, um welche man den ersten Meßwert korrigiert. Zur Aufstellung einer Eichgeraden benutzt man reine Ursol- und Oleanolsäure. F. Neumann

Zur Bestimmung von Inosit veröffentlichen F. J. Bandelin, H. E. Deane und R. E. Pankratz[2] eine Methode, die auf der Extraktion des Inosits als Hexaacetat mit Äthylendichlorid als Lösungsmittel und anschließender gravimetrischer Bestimmung beruht. — *Arbeitsvorschrift.* Zu 0,2 g Inosit oder zu der entsprechenden Menge einer Tablettenmischung gibt man 5 ml einer Eisessig-Schwefelsäuremischung (1 Teil 10%ige Schwefelsäure und 50 Teile Eisessig) und erhitzt das bedeckte Glas 20 min auf dem Wasserbad. Nach Kühlen mit Eis fügt man 100 ml Wasser zu, dampft bis zur Hälfte des Volumens ein, kühlt und extrahiert das Gemisch 4mal mit je 30 ml Äthylendichlorid. Man wäscht die einzelnen Extrakte jeweils mit 10 ml Wasser aus, filtriert und dampft die vereinigten Extrakte zur Trockne. Zur Entfernung des restlichen Lösungsmittels beläßt man 1 Std bei 110° C und bringt das Inosithexaacetat zur Wägung. Der Inositgehalt ergibt sich durch Multiplikation mit 0,4167. — *Anwesender Zucker* muß vor der Bestimmung entfernt werden. Man verdünnt dazu 15 ml der Inosit-Zuckerlösung, die ungefähr 500 mg Inosit und nicht mehr wie

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **287**, 429—432 (1954). Univ. Istanbul und Univ. München.

[2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **43**, 577—580 (1954). Flint, Eaton & Co. Decatur, Ill. (USA).

10 g Saccharose enthält, auf 100 ml, durchmischt und versetzt 10 ml dieser Lösung in einem 125 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 0,3 g Ammoniumsulfat und 5 ml Hefesuspension (1 g Hefe wird mit 5 ml Wasser suspendiert, zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit entfernt. Man wiederholt dies, bis die überstehende Flüssigkeit klar erscheint. Dann schlämmt man die Hefe in 20 ml Wasser auf). Man beläßt über Nacht in einem Thermostaten bei 37,5° C. Dann wird zentrifugiert, das klare Zentrifugat abgegossen und die Hefe mit 20 ml Wasser ausgewaschen. Nach abermaligem Zentrifugieren werden die vereinigten Zentrifugate zur Entfernung von Nebenprodukten der Gärung mit einem Ionenaustauscher behandelt. Hierzu verwendet man eine Dowex R 50-Säule (in H-Form) und als 2. Ionenaustauscher eine Dowex R 1-Säule (in OH-Form) (2 × 30 cm). Man wäscht die Säulen mit Wasser nach, bis der Gesamtextrakt 300 ml beträgt. Dann erhitzt man das Gemisch, bis das Volumen nur noch 20 ml beträgt und dampft dann auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Man fügt nun 5 ml Eisessig-Schwefelsäurelösung zu und verfährt weiter wie oben beschrieben, jedoch gibt man an Stelle von 100 ml Wasser nach dem Kühlen mit Eis 200 ml Wasser zu, zum Auswaschen der Extrakte kommen an Stelle von 10 ml Wasser jeweils 50 ml 5%ige Natriumhydrogencarbonatlösung und 50 ml Wasser zur Anwendung. Das zur Trockne eingedampfte Inosithexaacetat wird mit 15 ml Wasser versetzt und 20 min auf dem Wasserbad erwärmt. Anschließend wird im Eisbad gekühlt, durch einen Glasfiltertiegel abfiltriert, 2mal mit je 5 ml Eiswasser nachgewaschen und der Niederschlag mit heißem Äthylendichlorid extrahiert, bis die Extraktlösung ungefähr 100 ml beträgt. Man dampft abermals zur Trockne ein und erhitzt anschließend 1 Std bei 110° C. Cholin, Betain und Methionin sowie Stärke stören die Bestimmung nicht. Als mittlere Fehlergrenze wird 0,05% angegeben. Doris Heiligmann

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden

Den papierchromatographischen Nachweis von Opiumalkaloiden und Morphinderivaten in Urin und tierischem Gewebe bearbeiteten G. J. Mannering, A. C. Dixon, N. V. Carroll und O. B. Cope[1]. Bei den zunächst mit 0,01-, 0,05- und 0,25%igen Lösungen der reinen Alkaloidbasen Pseudomorphin (1), Morphin (2), Codein (3), Dionin (4), Heroin (5), Thebain (6), Narcein (7), Papaverin (8), Narcotin (9) und Meperidin (Demerol) (10) nach der aufsteigenden papierchromatographischen Methode auf Whatman-Papier Nr. 1 durchgeführten Versuchen benutzten die Verff. als Lösungsmittelsysteme: I. Isoamylalkohol—Eisessig—Wasser (10:1:5); II. Butanol—Eisessig—Wasser (10:1:5) und III. Isoamylalkohol—konz. Ammoniak—Wasser (10:1:5). Als Sprühreagentien zur Sichtbarmachung der Alkaloidflecke dienten Kaliumjodoplatinat, modifiziertes Dragendorff-Reagens, Thalliumjodidreagens und Jodlösung. Eine Tabelle im Original zeigt die Erfassungsgrenzen der Alkaloide mit den vier Sprühreagentien. Die Empfindlichkeit des Nachweises ist im allgemeinen bei Kaliumjodoplatinat am größten und sinkt in der oben angeführten Reihenfolge ab. Als R_f-Werte fanden die Verff. bei Benützung der Entwickler I, II und III folgende Zahlen: 1. 0,00, 0,09, 0,32; 2. 0,16, 0,39, 0,64; 3. 0,23, 0,48, 0,87; 4. 0,35, 0,57, 0,91; 5. 0,40, 0,60, 0,87; 6. 0,44, 0,55, 0,88; 7. 0,48, 0,67, 0,30; 8. 0,62, 0,70, 0,93; 9. 0,63, 0,73, 0,92; 10. 0,64, 0,74, 0,94. Wurden die Papierzylinder vor Durchführung der Entwicklung mit Phosphatpufferlösungen zwischen p_H 4,5 und 8,5 besprüht und getrocknet, so trat in den mittleren p_H-Bereichen eine deutliche Verschiebung der R_f-Werte auf (Diagramm im Original). — *Arbeitsweise.*

[1] J. Lab. clin. Med. 44, 292—300 (1954). 406. Med. Gen. Lab., APO 500, C/O Postmaster, San Francisco (USA).

Urin. 50—100 ml Urin werden mit konz. Salzsäure versetzt, bis die Gesamtkonzentration der Flüssigkeit an Salzsäure 10% beträgt und 30 min bei 15 pounds druckerhitzt. Dann wird das abgekühlte Material in einem Zentrifugenbecher mit Natronlauge auf p_H 11 alkalisiert (Indicatorpapier!), mit dem gleichen Volumen Chloroform 5 min geschüttelt und zentrifugiert. Die organische Phase wird filtriert und zur Trockne verdampft (Rückstand A). Die wäßrige Lösung wird mit 3 n Salzsäure auf p_H 8—9 gebracht und 2mal mit je dem gleichen Volumen 10% Äthanol enthaltendem Chloroform ausgeschüttelt. Die Auszüge werden filtriert und zur Trockne gebracht (Rückstand B). Stark verunreinigte Rückstände A und B werden vor der Chromatographie durch Lösen in $CHCl_3$ und Schütteln mit 0,05 n Salzsäure gereinigt. Aus der salzsauren Lösung werden die Alkaloide nach dem Alkalischmachen mit NH_3- bzw. NaOH-Lösung wieder in Chloroform übergeführt. Die nun erhaltenen Rückstände der $CHCl_3$-Auszüge werden nach Lösen in wenig Äthanol chromatographiert. Die mit Kaliumjodoplatinat sichtbar gemachten Flecke werden ausgeschnitten und mit Chloroform unter Zusatz von Ammoniak extrahiert, der Eindampfrückstand der $CHCl_3$-Phase gibt die bekannten Alkaloid-Farbreaktionen. *Gewebe.* 200 g Gewebe werden in 100 ml Wasser und 400 ml Äthanol homogenisiert, dann wird 20%ige Weinsäurelösung bis zur lackmussauren Reaktion zugegeben. Nach 6stündigem Erhitzen am Rückfluß wird das Filtrat auf 50—75 ml eingeengt und wie Urin weiterbehandelt. K. Söllner

Trennung und Analyse von Serumenzymen durch Papierelektrophorese. R. W. R. Baker und C. Pellegrino[1] haben eine Methode mitgeteilt, um Enzyme des menschlichen Serums elektrophoretisch zu trennen und auch zu erkennen. Auf Whatman 3 MM-Papierstreifen, die mit Barbituratpufferlösung (p_H 8,6, Ionenstärke 0,03 m) getränkt sind, wird horizontal in üblicher Weise mit 2 mA je 6 cm Streifenbreite (100—150 V über 26 cm Streifenlänge) 16 Std elektrolysiert. Auf dem ganzen Streifen oder einem Längsteil wird nach Trocknen bei 130° C mit an Sublimat gesättigter 1%iger Bromphenolblaulösung in Äthanol gefärbt und dann in Methanol mit 0,5% Eisessig gewaschen, so daß die Lage der Proteine identifizierbar ist. Um Ali-Esterase kenntlich zu machen, wird der Streifen mit Tributyrin besprüht und 1 Std bei 37° C gehalten. Die entwickelte Säure kann mit Universalindicator in 75%igem Alkohol oder mit wäßriger Kresolrotlösung sichtbar gemacht werden. Ebenso kann Pseudocholinesterase mit Butyrylcholinperchlorat identifiziert werden. Zum Nachweis von Alkaliphosphatase wird mit 0,2%igem Natrium-α-naphtholphosphat in 0,1 m Hydrogencarbonatpufferlösung (p_H 9,2) und nach 1—2 Std mit diazotiertem o-Dianisidin besprüht (34 mg o-Dianisidinsulfat in 20 ml Wasser gelöst, mit 20 mg Natriumnitrit in 10 ml Wasser und 0,2 ml 2 n Schwefelsäure versetzt und auf 50 ml aufgefüllt). Zur Identifizierung von Amylase wird der feuchte Streifen 15—20 Std bei 20° C im geschlossenen Gefäß auf eine Gelschicht gelegt, die aus 2 g Agar und 1 g löslicher Stärke in 100 ml Wasser und 30 ml 0,1 m Phosphatpufferlösung (p_H 7,2) hergestellt ist. Anschließend wird der Streifen kurz durch wäßrige Jodlösung gezogen. — Ali-Esterase (gelber Fleck) ist deutlich von den Proteinen getrennt zwischen α_2- und β-Globulin erkennbar. Fast an gleicher Stelle liegt die ebenfalls gelbe Zone der Pseudocholinesterase. Alkaliphosphatase wandert wenig schneller als α_2-Globulin, Amylase langsamer als γ-Globulin. — Durch analoge Behandlung der proteinfreien und ausgeschnittenen Zonen lassen sich auch quantitative Anhaltspunkte gewinnen und die Identifizierungen erhärten, wenn z. B. die Esteraseaktivität nach Warburg oder Alkaliphosphatase bzw. Amylase colorimetrisch bestimmt werden. K. Cruse

[1] Scand. J. Clin. Laborat. Invest. **6**, 94—101 (1954). Guy's Hospital Medical School, London (England).

Über die papierchromatische Untersuchung von Podophyllin und Trennung der einzelnen Naturstoffe berichten C. Jørgensen und H. Kofod[1]. Als Ausgangsmaterial zur Isolierung der Stoffe wird Podophyllum peltatum L. und Podophyllum emodi Wall. verwendet. Podophyllotoxin und α- und β-Peltatin werden nach der Methode von J. Hartwell und W. Detty[2] gewonnen. Für die Isolierung von Picropodophyllin, Podophyllin ND und Emodipodophyllin werden genaue Vorschriften angegeben. Zur Papierchromatographie kamen 1—2 μl eines 1%igen alkoholischen Extraktes, ferner Papier Whatman Nr. 1, das mit Formamid (0,4—0,7 g Formamid je Gramm Papier, entsprechend 3—6 mg/cm²) imprägniert wurde, zur Anwendung, als Lösungsmittel Benzol, das mit Formamid gesättigt ist. Die Entwicklungsdauer wird mit 4 Std angegeben. Um die erreichte Höhe der Lösungsmittelfront, die 40 cm betragen soll, festzulegen, wird, da Benzol sehr leicht flüchtig ist, eine Markierung mit Sudanblau G empfohlen. Zur Sichtbarmachung diente ein Diazoreagens (salzsaure Lösung von Sulfanilsäure), zur Erkennung von Podophyllotoxin und Picropodophyllin eine Lösung von Antimonpentachlorid. In einer Tabelle werden die R_f-Werte der einzelnen Komponenten angegeben. Bei Podophyllum peltatum waren im Chromatogramm zwei Flecken zu erkennen, deren Ursprung diskutiert wird.

Doris Heiligmann

Zur Bestimmung von Carnitin schlagen E. Strack und I. Lorenz[3] folgende Methoden vor: I. *Abtrennung des Carnitins.* 1. *Papierchromatographisch*[4], durch Essigsäure–Ammoniak–Wasser (93:2:5), Äthanol–Ammoniak–Wasser (90:5:5) und n Propanol–Ammoniak–Wasser (85:5:10). Nach Trocknung wird mit 0,5%iger ätherischer Jodlösung[5] angefärbt und der Flecken ausgeschnitten. 2. *Elektrophoretisch.* II. *Quantitative Bestimmung des Carnitins.* 1. Der ausgeschnittene Flecken wird mit 4 × 1,5 ml Wasser extrahiert, die Lösung im Exsiccator eingedunstet und das trockene Carnitin mit 0,5 ml konz. reiner Schwefelsäure 3 Std auf 130° C erhitzt[6]. Es entsteht Crotonsäure-betain. Dies wird als Crotonsäure-betainchlorid in einzelnen Proben nach Zusatz von je 10 ml Schwefelsäure (1:4) und 25 ml 0,02 n Kaliumpermanganatlösung 25 min auf dem Wasserbad (50° C) erhitzt, mit je 25 ml 0,02 n Natriumoxalatlösung bis zur Entfärbung versetzt und mit 0,01 n Permanganatlösung in der Wärme zurücktitriert. 1 ml 0,01 n $KMnO_4$-Lösung ≙ 0,3593 mg Crotonsäure-betainchlorid bzw. 0,3954 mg Carnitinchlorid. — III. *Biologischer Test*[7]. Die nach 1. entstandene schwefelsaure Lösung des Crotonsäure-betains wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge neutralisiert, eingedampft und der Rückstand mit Methanol extrahiert und wieder eingedampft. Dieser Rückstand wird 1½ Std mit 30 ml 4—5%iger methanolischer Salzsäure auf dem Wasserbad verestert und wieder bei 30° C eingedampft, dann mit Wasser aufgenommen. Mit 20—50 μg wird am musculus rectus abdominis von *rana temporaria* getestet.

Hildegard Telschow

Zur Bestimmung von Probenecid (Benemid) in Körperflüssigkeiten geben E. K. Tillson, G. S. Schuchardt, J. K. Fishman und K. H. Beyer[8] zwei Metho-

[1] Acta chem scand. (Kopenhagen) 8, 941—953 (1954).

[2] J. Amer. chem. Soc. 72, 246 (1950).

[3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 298, 27—33 (1954). Univ. Leipzig.

[4] Strack, E., H. Röhnert und I. Lorenz: Chem. Ber. 86, 525 (1953); Bregoff, H. M., E. Roberts and C. C. Delwiche: J. biol. Chemistry 205, 565 (1953).

[5] Brante, G.: Nature (London) 163, 651 (1949).

[6] Engeland, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2211 (1921).

[7] Strack, E., u. K. Försterling: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 257, 1 (1938).

[8] J. Pharmacol. exp. Therapeut. 111, 385—394 (1954). Merck & Co., Inc., West Point, Pa. (USA).

den an. Die erste bezieht sich auf UV-Absorption des Extraktes bei 242,5 mμ und die zweite auf einer Salzbildung mit Methylenblau und dessen colorimetrischer Bestimmung. Probenecid [p-(Di-n-propylsulfamyl)-benzoesäure] ist deshalb wichtig, weil es in der Niere die Tubulussekretion von Penicillin, p-Aminohippursäure und Phenolrot verhindert. Zur Analyse gibt man zu 30 ml Chloroform 1 ml Plasma und 1 ml 1 n Salzsäure und schüttelt 15 min, danach trennt man durch Zentrifugieren, entfernt die wäßrige Schicht und nimmt 20 ml der Chloroformphase, die mit 5 ml 0,1 n NaOH-Lösung 5 min ausgeschüttelt werden. Man zentrifugiert wieder 3 min, nimmt dann 3 ml der wäßrigen Phase in eine Quarzzelle des Beckman-Spektrophotometers und mißt bei 242,5 mμ. Die Ausbeuten nach dieser Methode schwanken um 100 ± 2%, werden aber durch sehr viele Substanzen, besonders aromatische Verbindungen, gestört. Eine Tabelle hierüber siehe im Original. Bei der zweiten Methode wird der Chloroformextrakt wie oben beschrieben verwendet. Man nimmt 15 ml und schüttelt mit dem gleichen Volumen von Methylenblaureagens (0,0125% Methylenblauchlorid in 0,2 m Phosphatpuffer p_H 7). Danach wird die wäßrige Phase durch Zentrifugieren abgetrennt, entfernt und das gefärbte Lösungsmittel bei 635 mμ colorimetriert. Ein Leerwert sowohl für Plasma als auch für Urin vor Verabfolgung des Medikaments muß in jedem Falle mitbestimmt werden. Die Ausbeuten betragen nach dieser Methode rund 100 ± 5%. Die letzte Methode ist für Reihenuntersuchungen geeigneter und wird durch weniger fremde Substanzen gestört. Bei intravenöser Injektion (Hunde 60 mg/kg) liegt die Anfangskonzentration zwischen 30 und 24 mg-% im Plasma und fällt in 8 Std auf die Hälfte, in 30 Std auf ein Viertel der ursprünglichen Konzentration ab. Bei peroraler Verabfolgung folgt die Absorptionskurve einer physiologischen isothermen Reaktion und die Konzentration steigt auf 15—17 mg-%. Nach 24 Std ungefähr ist die Konzentration im Serum auf ungefähr die Hälfte abgesunken. Durch genaue Analyse des Harnes wird wahrscheinlich gemacht, daß das Probenecid nicht nur als Glucuronid, sondern auch in einer zweiten Form — die Autoren sprechen von 2 hydrolysierbaren Stoffwechselprodukten — ausgeschieden wird. K. Hinsberg

Die quantitative Bestimmung von Inosit in Phosphatiden wird nach P. Böhme und G. Richarz[1] folgendermaßen durchgeführt. 2—10 mg auf 0,01 mg genau gewogenes Analysenmaterial (mit 50—400 μg Inosit) wird in einem Präparatengläschen aus Jenaer Glas (70 mm lang, 7 mm ⌀) mit 0,05—0,1 ml 6n Salzsäure versetzt. Das zugeschmolzene Röhrchen wird 6 Std bei 110° C erhitzt, der gut gemischte Inhalt wird in das zugeschmolzene Ende gebracht und das Röhrchen am anderen Ende geöffnet. Auf einem für eine Steighöhe von 25—28 cm passenden Streifen Sch. & Sch.-Papier Nr. 2043b, der durch Bleistiftlinien in drei je 5 cm breite Bahnen unterteilt ist, bringt man genau 5 cm vom unteren Rand entfernt mit der Mikropipette 0,025 ml Hydrolysat, 0,025 ml 1%ige Inositlösung und dazwischen die gleiche Menge 6n Salzsäure für die Leerlaufbestimmung. Nach dem Trocknen der Tropfen von etwa 18 mm Durchmesser bei Raumtemperatur wird mit Isopropanol—Eisessig—Wasser (3 : 1 : 1) während 12—14 Std bis zu einer Steighöhe von 25—28 cm entwickelt. Von dem bei Raumtemperatur bis zur Geruchlosigkeit getrockneten Streifen wird der Teilstreifen mit Inosit ausgeschnitten, mit dem Sprühreagens, bestehend aus 25 ml n $AgNO_3$-Lösung + 40 ml 25%igem Ammoniak + 185 ml Wasser, befeuchtet und 15 min bei 110° C im Trockenschrank, dann 2 min bei 100° C im Dampftopf entwickelt. Die beiden übrigen Bahnen werden 2 cm ober- und unterhalb des braunen Inositfleckens ausgeschnitten und jedes der etwa 4×5 cm großen Papierblättchen in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit je 5 ml bidest. Wasser extrahiert. Nach Abgießen der Auszüge in einen kleineren Kolben

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **298**, 110—120 (1954). Univ. Klinik, Bonn.

spült man 4mal mit je 2 ml Wasser nach, so daß das Volumen jedes Auszuges 12—13 ml beträgt. Nun gibt man in jedes Kölbchen 2 ml (bei 400—600 μg Inosit 3 ml) 0,01 m Perjodsäurelösung, verschließt es und stellt es in einen genau 50° C warmen Trockenschrank. Nach genau 2,5 Std wird der Inhalt jedes Kölbchens mit 2 ml Phosphatpuffer (12 g krist. Dinatriumphosphat + 20 ml n H_2SO_4, mit Wasser auf 100 ml verdünnt) versetzt, umgeschwenkt und nach weiterem Zusatz von 2 ml Kaliumjodidlösung (5 g KJ + 100 ml halbgesättigte NaCl-Lösung) sofort mit 0,004n Thiosulfatlösung, mit einigen Tropfen Stärkelösung (1 g Stärke + 100 ml gesättigte NaCl-Lösung) als Indicator titriert. Setzt man L = ml Thiosulfatverbrauch für den Leerlauf, A = ml Thiosulfatverbrauch für den Analysen-Ansatz, I = Äquivalent für 1 mg Inosit (= 13,33 ml 0,004n Thiosulfat) und f = Faktor der Thiosulfatlösung, so ergibt die Formel: $(L—A)\, f/I$ den Inositgehalt des Ansatzes in Milligramm. K. Söllner

Eine einfache colorimetrische Bestimmungsmethode für Chloromycetin (CHL) beschreibt W. Döll[1]. — *Ausführung.* 1 ml einer 2—50 μg enthaltenden wäßrigen Chloromycetinlösung wird mit 4 ml 40%iger Natronlauge über freier Flamme bis zum Aufkochen erhitzt. Die durch Freiwerden der p-Nitrophenolgruppe entstandene Gelbfärbung wird mit dem Photometer Elko II von Zeiss unter Vorschaltung des Filters S 42 E 51 gemessen und unter Berücksichtigung des bei Verwendung von Wasser an Stelle der CHL-Lösung erhaltenen Blindwertes gegen die Farbe von analog behandelten Standardlösungen verglichen. In Serum und Vollblut kann CHL nach Enteiweißung mit Trichloressigsäure auf die gleiche Weise ermittelt werden. Die Anwesenheit von E 605 verursacht hierbei Störungen. Der Meßfehler beträgt ± 2,9 μg/ml. K. Söllner

Zur Bestimmung des Mannosidostreptomycingehaltes von Streptomycinpräparaten schlagen E. M. Savickaja, B. P. Bruns, A. A. Korobickaja und V. D. Karceva[2] folgende Abänderung der von J. A. Kowald und R. B. McCormack[3] angegebenen Methode vor. — *Reagens:* 0,1 g umkristallisiertes Anthron werden in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure (p. a.) gelöst. Dann werden zu der Lösung 15 ml Wasser gegeben und die Lösung 1 Std stehen gelassen. (Die Reagenslösung muß täglich frisch angesetzt werden.) — *Verfahren.* Zu 7 ml Untersuchungslösung läßt man in dünnem Strahl unter stetem Rühren 23 ml Reagens zulaufen. Die Lösung wird dann genau 6 min lang im siedenden Wasserbad erwärmt und dann sofort in Eiswasser gekühlt. Die Extinktion der grünen Lösung wird bei λ = 6200 Å (rotes Filter) bestimmt; sie bleibt über 4—5 Std konstant. Für die Vergleichslösung werden 7 ml Wasser mit 23 ml Reagens versetzt und wie angegeben behandelt. (Die Extinktion der Vergleichslösung darf nicht größer als 0,08 sein!) Die Eichkurve wird mit d-Mannose-Lösungen aufgestellt, da d-Mannose den gleichen Farbkomplex mit Anthron bildet. Um den Gehalt der Untersuchungslösung an Mannosidostreptomycin zu erhalten, sind die Werte der Eichkurve mit 4,13 zu multiplizieren. (Verhältnis der Molgewichte.) Verff. geben die Reproduzierbarkeit ihrer Bestimmung mit ± 1,5% an. H.-F. Kurandt.

Zur Bestimmung des Reinheitsgrades von 3-Ketobisnor-4-cholen-22-al (I), einem Zwischenprodukt der Progesteronsynthese, reduzieren E. H. Jensen und W. A. Struck[4] diesen Aldehyd mit Natriumborhydrid. — *Verfahren.* 5 g der Steroidprobe werden genau in einen 100 ml-Meßkolben gewogen, in Dioxan gelöst

[1] Arzneimittel-Forsch. **5**, 97—98 (1955). Univ. Würzburg.
[2] Ž. anal. Chim. **10**, 124—127 (1955) [Russisch]. Forsch-inst. Antibiot., Moskau.
[3] Analyt. Chemistry **21**, 1383 (1949); vgl. diese Z. **133**, 461 (1951).
[4] Analyt. Chemistry **27**, 271—274 (1955). Upjohn Co., Kalamazoo, Mich. (USA).

und mit diesem Lösungsmittel auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml der Lösung bringt man in einen 250 ml-Jodierungskolben, versetzt mit 2 ml Wasser und unmittelbar darauf mit 5,00 ml einer 0,5n Lösung von reinem Natriumborhydrid (Reinigungsverfahren im Original) in 1n Natronlauge, wobei eine Stoppuhr in Gang gesetzt wird, wenn die Hälfte der Na-Borhydridlösung zugelaufen ist. Der verschlossene Kolben wird umgeschwenkt und eine bestimmte Zeit stehen gelassen. Dann setzt man 20 ml 0,25n Kaliumjodatlösung, 2 g Kaliumjodid und 10 ml 4n Schwefelsäure zu und stoppt die Zeit sofort nach dem Zusatz der Säure. Nun wird das freigewordene Jod mit 0,1n Thiosulfatlösung und Stärkelösung als Indicator titriert. Der gleiche Ansatz wird einige Male wiederholt, wobei die Zeit der Einwirkung der Borhydridlösung auf den Aldehyd auf etwa 2, 5, 10, 25, 40, 55 und 60 min festgesetzt wird. Mit dem Lösungsmittel wird eine Blindprobe durchgeführt. Der prozentuale Anteil der Reduktion berechnet sich nach der Formel: % Reduktion $= (b—a) \cdot N \cdot$ Mol.Gew./p $\cdot$ 20. (p = Einwaage in 10 ml Probelösung, a = ml Thiosulfatlösung für den Blindversuch, b = desgl. für die Probe, N = Normalität der Thiosulfatlösung, Mol.Gew. = Molekulargewicht der gesuchten Komponente.) Zur Ermittelung des Reinheitsgrades von I werden 1,0—1,2 g Substanz genau in einen 25 ml-Meßkolben gewogen, mit Dioxan aufgefüllt und 10 ml der Lösung in eine 250 ml-Flasche, die genau 5 ml der Natriumborhydridlösung und 2 ml Wasser enthält, gebracht. Nach Zulauf der Hälfte der Steroidlösung setzt man die Stoppuhr in Gang und arbeitet wie oben angegeben, weiter. Es werden je 10 ml Lösung mit 5 bzw. 10 min Reaktionszeit titriert. K. Söllner

Cortison, Hydrocortison, Aldosteron und verwandte Steroide können nach I. Clark[1] auf Grund ihrer Farbreaktion mit Diphenylamin colorimetrisch bestimmt werden. Als Reagens (A) dient eine Mischung von 54 ml Eisessig, 6 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml dest. Wasser, in der 600 mg Diphenylamin gelöst werden. Das Blindreagens (B) besteht aus der gleichen Mischung ohne Diphenylamin. Zur Durchführung der Bestimmung werden gleiche Mengen der zu untersuchenden Lösung in zwei Reagensgläsern zur Trockne verdampft, die Rückstände werden mit gleichen Volumen A bzw. B übergossen und 1 Std im siedenden Wasserbad erhitzt, wobei für Steroidmengen von 10—50 μg je 1 ml, von 50—400 μg je 3 ml A bzw. B verwendet werden. Nach Kühlung auf Raumtemperatur wird von beiden Reaktionsansätzen im Beckman-Spektrophotometer, Modell B oder DU, die Extinktion der entstandenen Farbstoffe (Tab. im Orig.) gemessen. Die Differenz der Farbdichten der mit A und B hergestellten Lösungen ergibt im Vergleich zu einer Eichkurve die Menge des vorhandenen Steroids. Bei Steroiden mit Ketogruppen in 11- und 20-Stellung und mit OH-Gruppen in 17- und 21-Stellung besitzt der mehrere Stunden stabile violette Farbstoff ein Absorptionsmaximum bei 530 mμ. OH-Gruppen an C 11, 17 und 21 sowie Ketogruppen an C 20 ergeben grüne Farben mit 630—650 mμ Absorptionsmaximum (Diagramm der Extinktionskurven im Original). K. Söllner

[1] Nature (London) **175**, 123—124 (1955). Merck Inst. Therap. Res., Rahway, N. J. (USA).